

Monomere sowie oligomere Chalkogenidometallate in Ammoniakaten sowie Beiträge zur Chemie homoatomarer Plumbidcluster



Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Karoline Brandl
aus Regensburg

Regensburg, im September 2009

Promotionsgesuch eingereicht im September 2009

Tag der Promotion: 30. Oktober 2009

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Winter

1. Gutachter: Prof. Dr. N. Korber

2. Gutachter: Prof. Dr. A. Pfitzner

Drittprüfer: Prof. Dr. B. Dick

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Regensburg, im September 2009

Karoline Brandl

Diese Arbeit ist in der Zeit von Oktober 2005 bis September 2009 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter der Anleitung von Prof. Dr. N. Korber entstanden.

Dank:

Bedanken möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. N. Korber für die Überlassung des interessanten Themas, die gewährten Freiheiten bei dessen Bearbeitung sowie für seinen geduldigen und nachsichtigen Umgang mit mir.

Prof. Dr. A. Pfitzner danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens und für die stets munteren Worte.

Ich danke auch Herrn Dr. M. Zabel und S. Stempfhuber in der zentralen Analytik für die Messzeit am IPDS und für die große Hilfsbereitschaft.

Außerdem danke ich meinen lieben Arbeitskollegen am Arbeitskreis, den ehemaligen ebenso wie den jetzigen Doktoranden, für die anregenden Diskussionen und vor allem für die schöne Zeit in den vergangenen Jahren.

Meinen lieben Freunden in Regensburg danke ich für die unvergessliche Zeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern Barbara und Emil Brandl und meinem Freund Oliver Härtl.

1	Einleitung	4
2	Allgemeiner Teil	8
2.1	<i>Arbeitstechniken</i>	8
2.1.1	Arbeiten unter Inertbedingungen	8
2.1.2	Arbeiten in flüssigem Ammoniak	9
2.1.3	Verwendete Glasapparaturen	9
2.1.4	Verwendete Öfen	10
2.1.5	Allgemeine Vorgehensweise bei der Präparation	10
2.2	<i>Analytische Methoden</i>	11
2.2.1	Einkristallpräparation	11
2.2.2	Einkristallstrukturbestimmung	12
2.2.3	Pulverdiffraktometrie	12
2.3	<i>Verwendete Computerprogramme</i>	12
3	Spezieller Teil	14
3.1	<i>Edukte</i>	14
3.2	<i>Chalkogenidometallate</i>	16
3.2.1	Einführung	16
3.2.2	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$	20
3.2.3	Darstellung von $\text{K}_6(\text{PbSe}_3)\text{Se} \cdot 5\text{NH}_3$ ^[18] und $\text{Rb}_4\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ ^[73]	26
3.2.4	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$	27
3.2.5	Darstellung von $\text{K}_4\text{PbTe}_3 \cdot 12\text{NH}_3$ ^[72]	34
3.2.6	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cs}_4\text{PbTe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$	35
3.2.7	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{Pb}(\text{TePh})_3] \cdot 2\text{NH}_3$	40
3.2.8	Darstellung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbSe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ^[19]	45
3.2.9	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{LiPbSe}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$	46
3.2.10	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	51
3.2.11	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbPbTe}_2\text{OH} \cdot 3.5\text{NH}_3$	56
3.2.12	Darstellung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Se}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Se}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ^[19]	64
3.2.13	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$	65
3.2.14	Darstellung und Charakterisierung von $\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	72
3.2.15	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	77
3.2.16	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$	82
3.2.17	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	90
3.2.18	Darstellung und Charakterisierung von $\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$	97

3.2.19	Darstellung und Charakterisierung von	
	$[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsBiSe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$	105
3.2.20	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiTe}_3 \cdot \text{NH}_3$	111
3.2.21	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{KBiTe}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	115
3.2.22	Darstellung und Charakterisierung von.....	
	$\text{Rb}(18\text{-Krone-6})[\text{Rb}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{RbSbTe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$	120
3.2.23	Diskussion	126
3.3	<i>Chalkogenide</i>	134
3.3.1	Einführung	134
3.3.2	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_2$	136
3.3.3	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_3$	140
3.3.4	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$	146
3.3.5	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$	150
3.3.6	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]\text{TePh} \cdot 2\text{NH}_3$	155
3.3.7	Diskussion	159
3.4	<i>Nonaplumbide</i>	161
3.4.1	Einführung	161
3.4.2	Darstellung und Charakterisierung von $\text{K}_5\text{Pb}_9(\text{OH}) \cdot 11\text{NH}_3$	164
3.4.3	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{Pb}_9 \cdot 5\text{NH}_3$	170
3.4.4	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 8\text{NH}_3$	176
3.4.5	Diskussion Nonaplumbide	182
3.5	<i>Tetraplumbide</i>	185
3.5.1	Einführung	185
3.5.2	Darstellung und Charakterisierung von $\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$	187
3.5.3	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	194
3.5.4	Diskussion	200
4	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick	202
5	Anhang	208
5.1	<i>Pulverdiffraktogramme</i>	208
5.2	<i>Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter</i>	210
5.2.1	$\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$	210
5.2.2	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$	211
5.2.3	$\text{Cs}_4\text{PbTe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$	213
5.2.4	$[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{Pb}(\text{TePh})_3] \cdot 2\text{NH}_3$	213
5.2.5	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{LiPbSe}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$	217
5.2.6	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$	218
5.2.7	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	220

5.2.8	$[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbPbTe}_2\text{OH} \cdot 3.5\text{NH}_3$	222
5.2.9	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$	224
5.2.10	$\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	225
5.2.11	$[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	228
5.2.12	$[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$	230
5.2.13	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	234
5.2.14	$\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$	238
5.2.15	$[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsBiSe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$	239
5.2.16	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiTe}_3 \cdot \text{NH}_3$	243
5.2.17	$[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{KBiTe}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	245
5.2.18	$\text{Rb}(18\text{-Krone-6})[\text{Rb}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{RbSbTe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$	248
5.2.19	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_2$	250
5.2.20	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_3$	252
5.2.21	$[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$	255
5.2.22	$[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$	257
5.2.23	$[\text{K}(18\text{-Krone-6})]\text{TePh} \cdot 2\text{NH}_3$	260
5.2.24	$\text{K}_5\text{Pb}_9(\text{OH}) \cdot 11\text{NH}_3$	263
5.2.25	$[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{Pb}_9 \cdot 5\text{NH}_3$	264
5.2.26	$\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 8\text{NH}_3$	270
5.2.27	$\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$	271
5.2.28	$\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	272
5.3	<i>Abbildungsverzeichnis</i>	273
5.4	<i>Tabellenverzeichnis</i>	276
5.5	<i>Literaturverzeichnis</i>	280

1 Einleitung

Viele anorganische Materialien werden über Hochtemperatur-Fest-Fest-Reaktionen dargestellt. Dabei führen die hohen Reaktionstemperaturen meist zu thermodynamisch stabilen Verbindungen und kinetische Produkte mit zum Teil größerer struktureller Vielfalt werden auf diesem Weg übergangen. Auch sind dabei oftmals die genauen Reaktionsabläufe noch unzureichend aufgeklärt. Neben Diffusionsvorgängen sind Einflussfaktoren wie bevorzugte Symmetrien bei Kristallisationsprozessen oder auch schwache Wechselwirkungen wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen für die Produktbildung entscheidend und machen die gezielte Entwicklung von Syntheserouten äußerst schwierig ^[1].

Für eine maßgeschneiderte Darstellung von Materialien mit bestimmten Eigenschaften ist es aber besonders wichtig, ablaufende Bildungsprozesse genau zu verstehen um die Reaktionsbedingungen den gewünschten Produkten bzw. Eigenschaften anpassen zu können.

Bei der Erforschung der schweren Chalkogenidometallate der 13. bis 15. Gruppe, die interessante technische Anwendungen als Zeotypen versprachen, ging man unter anderem auch deshalb in den letzten Jahrzehnten von der klassischen Hochtemperaturfestkörpersynthese zu Methoden mit milderen Reaktionsbedingungen über ^[2].

Im Bereich der Chalkogenidotetrelate der schweren Chalkogene leistete *Krebs* diesbezüglich Pionierarbeit ^[2]. Bereits in den frühen 70iger Jahren des letzten Jahrhunderts gelang ihm die Charakterisierung von Orthometallaten aus wässrigen Lösungen in Verbindungen des Typs $A_4ME_4 \cdot x H_2O$ (A = Alkalimetalle; M = Ge, Sn; E = S, Se) ^[3]. In dem von ihm 1983 erschienenen Review können die Untersuchungen der Reaktionen von Alkalimetallchalkogeniden mit binären Metallchalkogeniden des Typs ME_2 (M = Ge, Sn; E = S, Se) in wässriger Lösung nachgelesen werden ^[3].

Etwa zeitgleich dazu begann dank *Schäfer* und *Eisenmann* die systematische Erforschung der schweren Chalkogenidopnikogenate, wobei sowohl die Hochtemperaturfestkörpersynthese als auch mildere Solvothermalmethoden genutzt wurden ^[2].

Im Laufe der letzten Jahrzehnte gelang es in Anknüpfung an diese Arbeiten, eine Vielzahl von Chalkogenidometallen der 14. und 15. Hauptgruppe mit ausgedehnten und interessanten Strukturmotiven zu charakterisieren, was oftmals der Wahl milder Reaktionsbedingungen zuzuschreiben war ^[2].

Ein Hauptaugenmerk bei der Synthese derartiger Verbindungen lag in der Darstellung von Produkten mit vorhandenen, diskreten Chalkogenidometallaten. Man erhoffte sich, daraus ein größeres Verständnis des Kationeneinflusses bei Strukturbildungsprozessen zu erlangen

(„cation-directed self assembly“) und somit auf lange Sicht gezielt Materialien mit bestimmten Eigenschaften designen zu können.

Folgende Zugangswege erwiesen sich für den Erhalt diskreter Chalkogenidometallate in Verbindungen als besonders erfolgreich:

- a) der nukleophile Angriff von Chalkogeniden an binäre Metallchalkogenide oder-halogenide ^[4]
- b) die baseninduzierte Disproportionierung von binären Metallchalkogeniden ^[4]
- c) die Extraktion von Zintl-anionen aus entsprechenden ternären Phasen unter Anwesenheit von Chelatliganden wie 2,2,2-crypt¹ ^[5]
- d) die elektrochemische Synthese durch kathodisches Auflösen von Telluridelektroden ^[6]
- e) die reduktive Spaltung von binären Metallchalkogeniden mit elementarem Kalium in Gegenwart großer Gegenionen ^[4]

Viele Ausgangsverbindungen der angeführten Synthesemethoden sind aufgrund der darin teilweise vorhandenen, kovalenten Bindungsanteile nur schwer in Lösung zu bringen und daher führten und führen diese Wege nur bei der Wahl eines geeigneten Reaktionsmediums zu den gewünschten Produkten.

Während man im Bereich der Germanate und Stannate noch in unterschiedlichen leicht handhabbaren Lösungsmitteln wie Wasser oder Methanol relativ erfolgreich war ^[2], beschränkt sich die Zahl bekannter diskreter Chalkogenidoplumbate und -bismutate der schweren Chalkogene auf wenige Beispiele ^[7,8,9,10,11,12,13]. Eine ausführliche systematische Untersuchung war in diesen Medien aufgrund des schlechten „Löseverhaltens“ von binären Phasen wie PbCh und Bi₂Ch₃ (Ch = Chalkogen) nicht möglich.

Mit der Weiterentwicklung von röntgenographischen Messtechniken in Bezug auf Tieftemperaturmessungen und einer neueren Vorrichtung zur Präparation von luft- und temperaturlabilen Einkristallen ^[14] besteht nun seit einigen Jahren nicht mehr nur die Möglichkeit in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel zu synthetisieren, sondern darüber hinaus können die resultierenden empfindlichen Ammoniakatverbindungen röntgenographisch untersucht werden.

Die Vorteile, die dieses Reaktionsmedium bei der Suche nach unbekannten Chalkogenidometallatstrukturen bietet, zeigen die oben angeführten Zugangswege deutlich auf.

¹ 2,2,2-crypt = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]-hexacosan

Die Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak verfügen über solvatisierte Elektronen und damit über eine ausgezeichnete Reduktionskraft, um das Netzwerk aus Chalkogen- und Metallatomen in einem Metallchalkogenid zu spalten. Darüber hinaus stellen sie gleichzeitig Alkalimetallkationen als Gegenionen für die entstehenden Metallate zur Verfügung.

Daneben zeichnet sich Ammoniak ganz allgemein, als polares Medium mit gleichzeitig geringer Polarisierbarkeit, als sehr gutes Solvens für schwer lösliche Verbindungen mit kovalenten Bindungsanteilen aus, ohne notwendigerweise enthaltene Struktur motive in ihrer Gesamtheit zu zerstören.

Neben der Möglichkeit, den Ansätzen Chelatliganden zuzusetzen, stehen durch die Bildung von Alkalimetallamminkomplexen wie $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$, $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]^+$ oder $[\text{K}(\text{NH}_3)_6]^+$ in Lösungen aus Alkalimetallen in Ammoniak voluminöse Gegenkationen zur Verfügung, die den Erhalt diskreter Einheiten begünstigen.

Als weiterer Pluspunkt ermöglichen die niedrigen Reaktionstemperaturen in flüssigem Ammoniak die Bildung kinetisch stabilisierter Produkte, die aus Lösung in Form von Ammoniakaten auskristallisiert und röntgenographisch charakterisiert werden können. So sind auch sehr hochgeladene Anionen wie monomere Trichalkgenidomonoplumbate zugänglich, wie eindrucksvoll beispielsweise die homoatomaren Zintlionen Sb_8^{8-} , Sb_5^{5-} oder Sn_4^{4-} in $[\text{K}_{17}(\text{Sb}_8)_2(\text{NH}_2)] \cdot 17.5 \text{ NH}_3$ ^[15], $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Li}(\text{NH}_3)_2\text{Sb}_5] \cdot 2\text{NH}_3$ ^[16] und $\text{A}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ (A = Rb, Cs) ^[17] zeigen.

Motiviert durch die aufgezählten Vorteile von flüssigem Ammoniak als Reaktionsmedium und die strukturelle Vielfalt bekannter leichter Chalkogenidotetrelate und –pnikogenate war es ein Ziel dieser Arbeit, die Chemie der Chalkogenidoplumbate in diesem Solvens systematisch zu untersuchen und den bereits vorhandenen Einzelergebnissen ^[18, 19] weitere hinzuzufügen.

Dabei sollte die reduktive Spaltung von binären Metallchalkogeniden mit Alkalimetall-Ammoniak-Lösungen Hauptsyntheseweg sein.

Ein weiterer Punkt stellte die Ausdehnung dieser Methoden auf die Synthese von Chalkogenidobismutaten dar, die in der Literatur als solche nur wenig ^[11, 12, 13, 20], ohne erkennbare gerichtete Bindungen aber allgemein bekannt sind ^[21].

Dabei sollten für ein besseres Verständnis ablaufender Reaktionsvorgänge bei der Bildung von Chalkogenidoplumbaten und –bismutaten neben Einflussfaktoren wie Gegenionen auf die Strukturbildung der Verbindungen auch auftretende Nebenprodukte untersucht werden.

Ein Überblick über die Struktur motive in bekannten Chalkogenidoplumbaten und -bismutaten wird in der Einführung zum entsprechenden Unterkapitel gegeben.

Im zweiten Teil dieser Arbeit standen Extraktionsversuche anionischer Teilstrukturen aus binären Alkalimetallplumbidphasen in flüssigem Ammoniak im Vordergrund.

Aus den von *Joannis* ^[22, 23] bereits am Ende des 19. Jahrhunderts eingeleiteten Untersuchungen der Plumbidverbindungen in flüssigem Ammoniak entwuchs auf längere Sicht die Chemie der Zintlphasen und der Zintl anionen. Näheres dazu ist in den jeweiligen Einführungen der Unterkapitel zusammengefasst.

Bis heute ist Ammoniak aufgrund der oben angeführten Lösungsmittleigenschaften eines der besten Reaktionsmedien für die Darstellung homoatomarer Zintlionen. Mit den neueren Methoden im Bereich der röntgenographischen Tieftemperaturmessungen ^[14] ließen sich bereits einige der, wie man vermuten könnte, bereits in den Ansätzen von *Joannis* vorliegenden Nonaplumbidammoniakate charakterisieren ^[24, 25].

Nun sollten in Anknüpfung an die Erfolge, die mit der direkten Reduktion von Blei in diese Richtung erzielt werden konnten, Extraktionsversuche homoatomarer Plumbidanionen aus binären Zintlphasen in flüssigem Ammoniak durchgeführt werden.

Anstoß für diese Untersuchungen war das aktuelle Forschungsinteresse an endohedralen Zintlionen ^[26], sogenannten intermetalloide Cluster ^[27], die bei der Reaktion von Übergangsmetallkomplexen mit derartigen Anionen entstehen können, wobei letztere auf diesem Weg gezielt in Lösung vorgelegt werden können.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Arbeitstechniken

2.1.1 Arbeiten unter Inertbedingungen

Der Umgang mit feuchtigkeits- und luftempfindlichen Substanzen erfolgte an einer in Abb. 1 dargestellten Argon-Schutzgasanlage, bzw. in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten.

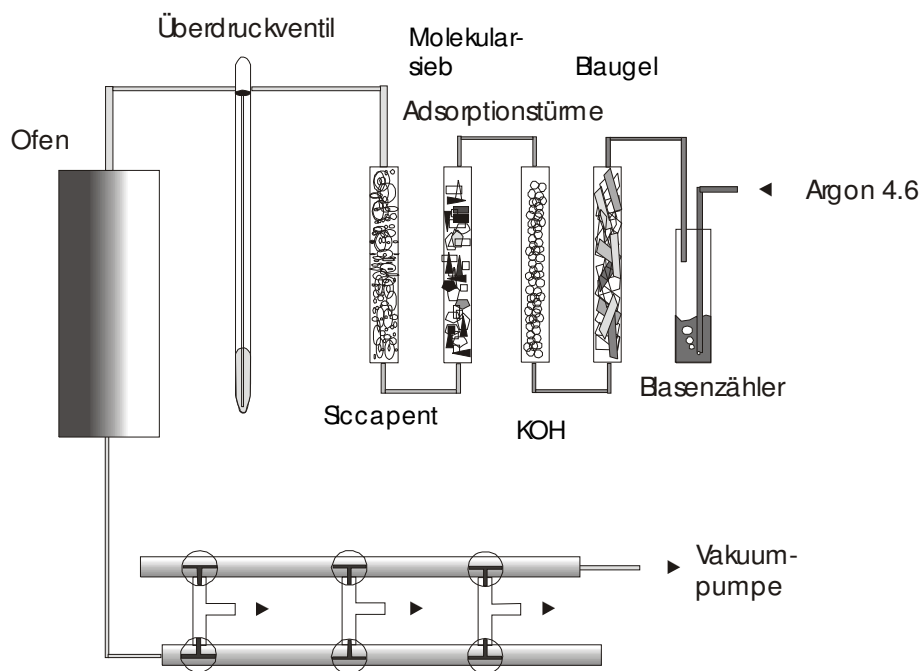


Abb. 1: Argon-Schutzgasanlage

Zur Reinigung und Trocknung des Argons 4.6 wird das Gas über vier Trockentürme und einen auf 750 °C aufgeheizten Titanschwamm geleitet, bevor es über Abgriffe an der Anlage entnommen werden kann. Die Trockentürme sind sukzessiv mit Baugel, Kaliumhydroxidschuppen, Molekularsieb und Sicapent (Phosphorpentoxid auf Trägermaterial) gefüllt. Der auf 750 °C erhitze Titanschwamm beseitigt letzte Spuren von Sauerstoff und Stickstoff.

Zur Druckregulierung dienen ein mit Parafinöl gefüllter Blasenähler und ein Quecksilberüberdruckventil.

Die Anlage ist so konstruiert (Zwei- bzw. Dreiwegehähne), dass die Reaktionsgefäße bei Bedarf unter Verwendung einer zweistufigen Drehschieberpumpe (PK 4 D der Firma Ilmvac) evakuiert werden können.

2.1.2 Arbeiten in flüssigem Ammoniak

Die Synthese der im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Verbindungen erfolgte ausnahmslos in flüssigem Ammoniak. Zur Trocknung wurde gasförmiges Ammoniak (Linde AG) in eine mit Natrium bzw. Kalium gefüllte Kühlfalle ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, Isopropanol-Trockeneis-Kältemischung) kondensiert und dort bis zur Verwendung gelagert. Diese ist mit einer in Abb. 1 gezeigten Argon-Schutzgasanlage verbunden, so dass Ammoniak unter Luftausschluss in das Reaktionsgefäß kondensiert werden konnte. Abb. 2 zeigt schematisch den Aufbau der Ammoniakanlage.

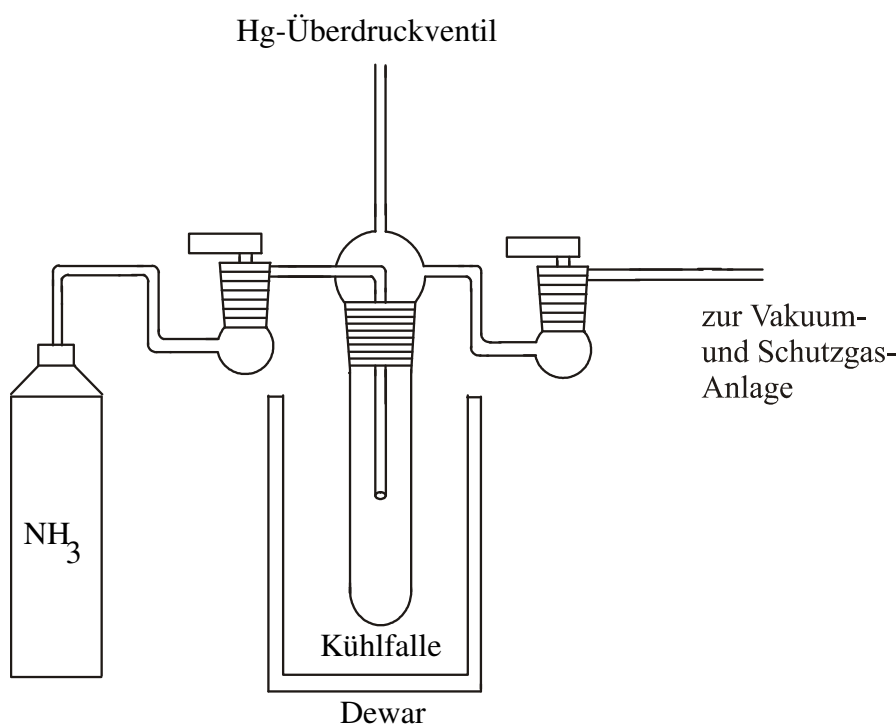


Abb. 2: Anlage zur Lagerung und Trocknung von flüssigem Ammoniak

2.1.3 Verwendete Glasapparaturen

Als Reaktionsgefäße für die Synthese in flüssigem Ammoniak wurden Schlenkrohre verwendet. Die Abgriffe und Hähne sind alle mit Normschliffen ausgestattet und befinden sich in der oberen Hälfte des ca. 25 bis 30 cm langen Schlenkgefäßes, so dass in die untere Hälfte genügend flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel kondensiert werden kann. Über die Hähne wurde das Reaktionsgefäß evakuiert, unter Schutzgas gesetzt oder Ammoniak einkondensiert. Die Schliffe wurden mit Ramsey-Fett beschichtet um Dichtigkeit, Feuchtigkeits- und Luftausschluss zu gewährleisten.

Als Beispiel sind in Abb. 3 einschenkelige Schlenkrohre mit Abgriff gezeigt.

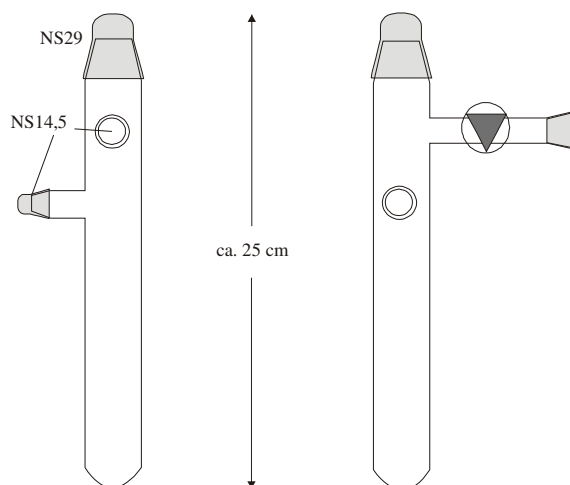


Abb. 3: Verwendete Schlenkrohre in zwei verschiedenen Ansichten

2.1.4 Verwendete Öfen

Für die Hochtemperaturfestkörpersynthese standen Röhrenöfen zur Verfügung. Für die Regulation des Temperaturprogramms wurden NiCr/Ni-Thermoelemente verwendet.

2.1.5 Allgemeine Vorgehensweise bei der Präparation

Alle Ansätze, die zu den in dieser Arbeit charakterisierten Verbindungen führten, wurden nach dem gleichen Prinzip durchgeführt. Die jeweiligen Edukte wurden unter Argonatmosphäre entweder in einem mit Schutzgas gefüllten Handschuhkasten oder mittels Schlenktechnik unter Argongegenstrom in ein durch vorheriges Ausheizen trockenes Schlenkgefäß eingewogen. Anschließend wurden ca. 30 ml Ammoniak aufkondensiert. Bis zur röntgenographischen Untersuchung wurden die Reaktionsansätze bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Tiefkühltruhen oder -schränken gelagert.

2.2 Analytische Methoden

2.2.1 Einkristallpräparation

Um die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten luft- und feuchtigkeitslabilen Ammoniakatverbindungen als Einkristalle isolieren und für die röntgenographische Messungen präparieren zu können wurde eine abgeänderte Variante der Methode von *Kottke* und *Stalke* ^[14, 28] angewandt. Der dafür nötige Geräteaufbau ist in Abb. 4 gezeigt.

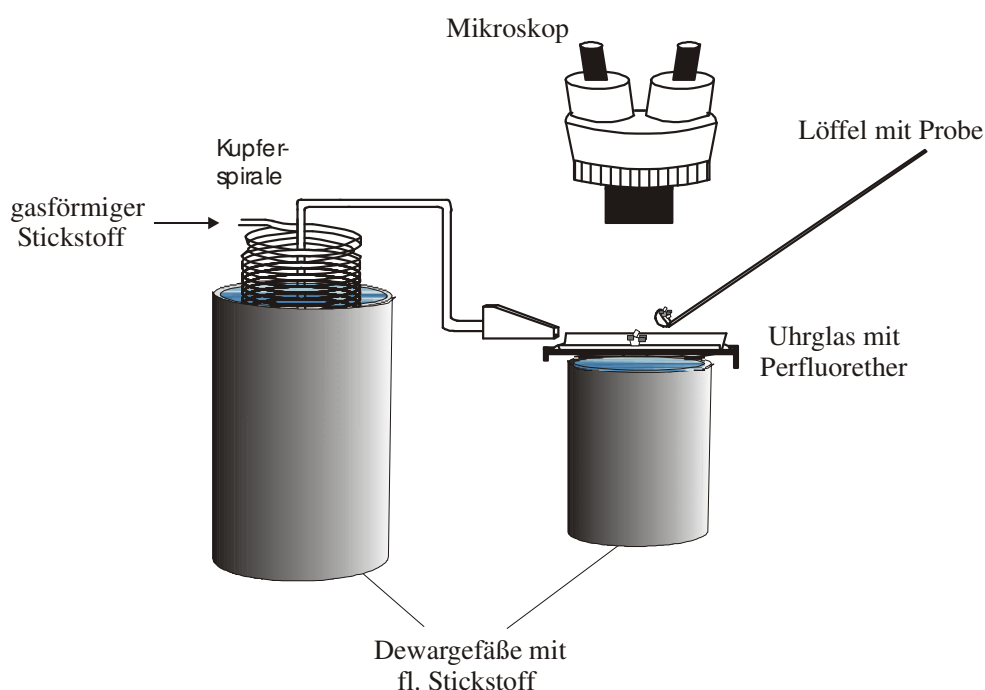


Abb. 4: Geräteaufbau zur Einkristallpräparation von temperatur- und luftlabilen Verbindungen

Die Kristalle werden bei dieser Methode mit einem langen Stiellöffel aus der Mutterlauge auf einen Objektträger mit Vertiefung überführt, in der sich ein durch Stickstoff gekühlter röntgenamorpher Perfluoropolyether (Ausimont, Galden HAT 230) befindet. Die Kühlung dieses Öls erfolgt von zwei Seiten. Zum einen taucht die Vertiefung des Objektträgers in ein mit flüssigem Stickstoff gefülltes Dewargefäß, zum anderen wird über die Oberseite des Objektträgers ein gekühlter Stickstoffstrom geblasen, der aus einer Kupferspirale tritt, die in flüssigen Stickstoff getaucht ist. Die zur Präparation optimale Temperatur des Öls beträgt $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, da das Öl bei dieser Temperatur zähflüssig ist und somit die Kristalle gut separiert und für die Messung selektiert werden können. Ein geeigneter Kristall kann nun mit Hilfe des Crystal Cap Systems (Hampton Research) auf dem Goniometerkopf platziert werden.

2.2.2 Einkristallstrukturbestimmung

Die röntgenographischen Einkristallmessungen wurden an einem IPDS (Image Plate Diffraction System) der Firma STOE durchgeführt.

Die Röntgenstrahlung wird von einer Molybdänanode erzeugt und von einem Graphiteinkristall monochromatisiert. Die Wellenlänge der K_{α} -Strahlung beträgt 0.71073 Å. Die Aufnahme der bei der Messung entstehenden Reflexdaten erfolgt dabei auf einer Bildplatte, die mit Eu^{2+} dotiertem Bariumbromidfluorid beschichtet ist. Durch Auftreffen der Röntgenstrahlen wird Eu^{2+} zu Eu^{3+} oxidiert, wobei das freiwerdende Elektron ein Farbzentrum bildet. Zum Auslesen der Reflexe wird das entstandene Beugungsbild mit einem He-Ne-Laser ($\lambda = 632 \text{ nm}$) abgetastet und dabei Eu^{3+} zu Eu^{2+} rückreduziert. Die dabei auftretende Fluoreszenzstrahlung wird mit einem Photomultiplier bestimmt. Vor Aufnahme des nächsten latenten Beugungsbildes wird mit weißem Licht gelöscht. An das Messgerät ist eine externe Kühlung (Cryostream Controller 700, Oxford Cryosystems) angeschlossen, so dass die temperaturlabilen Kristalle durch einen Strom verdampfenden Stickstoff vor Zersetzung geschützt sind. Die Temperatur des Gasstrom wird dabei mit einer elektrischen Widerstandsheizung eingeregelt.

2.2.3 Pulverdiffraktometrie

Die röntgenographischen Vermessungen von Pulvern erfolgten an einem STOE STADI P Diffraktometer der Firma STOE. Dabei wurde $\text{Cu } K_{\alpha}$ -Strahlung der Wellenlänge 1.540598 Å gebeugt. Als Monochromator dient ein Germaniumeinkristall.

2.3 Verwendete Computerprogramme

Zur Sammlung der röntgenographischen Einkristalldaten sowie zur Reduktion und Integration des Datensatzes wurde das dafür vom Hersteller des Diffraktometers STOE & CIE mitgelieferte Softwarepaket verwendet. In manchen Fällen erfolgte dies auch mit dem für Windows geeigneten Programm X-Area ^[29].

Die Strukturlösung wurde mit SHELXS, die Verfeinerung gegen F^2 mit SHELXL des Programmpakets Shelx97 ^[30, 31] durchgeführt. Wenn möglich wurde der Datensatz numerisch mit X-Red ^[32] nach vorheriger Simulation des Kristalls mit X-Shape ^[33] absorptionskorrigiert.

Falls dafür nicht genügend äquivalente Reflexe zur Verfügung standen, erfolgte eine empirische Absorptionskorrektur mit DELrefABS des Programms PLATON for Windows^[34].

Die visuelle Darstellung der Verbindungen wurde mit dem Programm Diamond^[35] angefertigt. Die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme konnten mit dem Programm WinXPOW^[36] ausgewertet werden.

3 Spezieller Teil

3.1 Edukte

Die in dieser Arbeit verwendeten Edukte sind mit Angaben zur Herkunft in Tab. 1 zusammengestellt.

Edukte	Herkunft der verwendeten Edukte
Li	Chemmetall, Langelsheim; Reinheit 99 %
Na	Laborbestand
K	Merk Eurolab GmbH, Darmstadt; Reinheit 99.95 %
Rb	Eigene Darstellung nach der Methode von Hackspill ^[37]
Cs	Eigene Darstellung nach der Methode von Hackspill ^[37]
Sn	Sigma Aldrich GmbH, Taufkirchen; 99.8 %
Pb	Sigma Aldrich GmbH, Taufkirchen; 99 %
Bi	Strem Chemicals Inc., Kehl; 99 %
Se	Alfa Aesar GmbH, Karlsruhe; 99.99%
Te	Stream Chemicals Inc., Kel; 99.99%
18-Krone-6 ²	Sigma Aldrich GmbH, Taufkirchen; Reinheit 99 %
12-Krone-4 ³	Sigma Aldrich GmbH, Taufkirchen; Reinheit 98 %
2,2,2-crypt	Sigma Aldrich GmbH, Taufkirchen; Reinheit 98 %
Na ₂ Se	Eigene Herstellung aus den Elementen in fl. Ammoniak
Na ₄ SnSe ₄	Herstellung aus Na ₂ Se, Sn und Se im Verhältnis 2:1:2 in Quarzglasampullen unter Argon bei 850 °C; Temperaturprogramm: Aufheizrate 50 °C/h bis 850 °C, Haltezeit 72 h, Abkühlrate 50 °C/h
Te ₂ Ph ₂	Sigma Aldrich GmbH, Taufkirchen; Reinheit 98 %
PbSe	Herstellung aus den Elementen in Duranglasampullen unter Argonatmosphäre bei 400 °C; Temperaturprogramm: Aufheizrate 50 °C/h bis 400 °C, Haltezeit 72 h, Abkühlrate 50 °C/h
PbTe	Herstellung aus den Elementen in Duranglasampullen unter Argonatmosphäre bei 450 °C; Temperaturprogramm: Aufheizrate 50 °C/h bis 450 °C, Haltezeit 72 h, Abkühlrate 50 °C/h

² 18-Krone-6 = 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan

³ 12-Krone-4 = 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan

Bi_2Se_3	Herstellung aus den Elementen in Duranglasampullen unter Vakuum bei 450 °C; Temperaturprogramm: Aufheizrate 50 °C/h bis 450 °C, Haltezeit 72 h, Abkühlrate 50 °C/h
Bi_2Te_3	Herstellung aus den Elementen in Duranglasampullen unter Vakuum bei 450 °C; Temperaturprogramm: Aufheizrate 50 °C/h bis 450 °C, Haltezeit 72 h, Abkühlrate 50 °C/h
Zn_3P_2	Chem. Fabrik Wülfel GmbH & Co KG, Hannover; mind. 80 %
PH_3	Eigene Herstellung entsprechend der Reaktionsgleichung $\text{Zn}_3\text{P}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{ZnSO}_4 + 2\text{PH}_3$ und der Vorschrift nach ^[38, 39]
APH_2 (A=Na-Cs)	Eigene Herstellung durch Einleiten von frisch dargestelltem PH_3 in eine Lösung aus Alkalimetall in fl. Ammoniak bis zur Entfärbung dieser Lösung
A_4Pb_9 (A=Na-Cs)	Herstellung aus den Elementen mit 10 % Überschuss an Alkalimetall in Duranglasampullen unter Vakuum bei 450 °C; Temperaturprogramm: Aufheizrate 50 °C/h bis 450 °C, Haltezeit 70 h, Abkühlrate 50 °C/h
APb (A=Na-Cs)	Herstellung aus den Elementen mit 10 % Überschuss an Alkalimetall in Duranglasampullen unter Vakuum bei 450 °C; Temperaturprogramm: Aufheizrate 50 °C/h bis 450 °C, Haltezeit 100 h, Abkühlrate 50 °C/h
K_4Bi_5	Laborbestand; wurde aus den Elementen unter Vakuum in Duranglasampullen bei 600 °C dargestellt ^[40]

Tab. 1: Verwendete Edukte und deren Herkunft

Die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme von PbSe, PbTe, Bi_2Se_3 und Bi_2Te_3 finden sich mit den entsprechenden aus Einkristalldaten ^[41, 42, 43, 44] berechneten Diffraktogrammen im Anhang 5.1 mit den jeweiligen Literaturdaten

3.2 Chalkogenidometallate

3.2.1 Einführung

Verbindungen, die Chalkogenidotetrelate und -pnikogenate der schweren Chalkogene enthalten, bieten interessante Anwendungsmöglichkeiten, beispielsweise im Bereich optoelektronischer Materialien ^[2, 45] oder auch in organisch substituierter Form als Prekursoren für Halbleiter ^[46, 47, 48].

Bis heute sind die Metallchalkogenide Bi_2Te_3 und PbTe die bei Raumtemperatur effizientesten binären thermoelektrischen Materialien mit einem Carnot Wirkungsgrad von ca. 10 % ^[49]. Bei dem Versuch, die Effizienz zu steigern und neue Thermoelektrika zu finden, sollten die Verbindungen eine möglichst kleine thermische und eine hohe elektrische Leitfähigkeit zeigen, gemäß dem Konzept „electron-crystal, phonon-glas“ ^[50]. Bei der Suche nach effizienteren Materialien steht daher neben dem Übergang zu anderen Substanzklassen wie z.B. zu Zintlphasen/-ionen ^[51, 52], oxidischen Verbindungen ^[53], nanostrukturierten Materialien ^[49], Skutteruditen ^[50], Clathraten ^[51] und Chalkogeniden ^[54], die Verbesserung der Eigenschaften von Bi_2Te_3 und PbTe durch Einbau von Alkali- und Erdalkalimetallen in die Festkörperstrukturen im aktuellen Forschungsinteresse ^[21, 55].

Die eingelagerten, weich gebundenen Alkalimetallionen sollen als sogenannte „rattler“ die thermische Leitfähigkeit verringern ohne die elektrische Leitfähigkeit zu senken. Da es deshalb auch wichtig ist, möglichst große Verbände des Metall-Chalkogen-Netzwerks zu erhalten, sind bei den bisher zahlreich dahingehend untersuchten ternären und quartären Phasen zumeist keine gerichteten Bindungen in den Teilstrukturen zu erkennen, die Rückschlüsse auf die Strukturchemie der molekularen Chalkogenidometallate geben könnten. Gerade diese Kenntnisse sind aber für die gezielte Synthese von Verbindungen von großem Interesse.

Seit dem Beginn der systematischen Erforschung von Chalkogenidotetrelaten und -pnikogenaten der schweren Chalkogene und deren Strukturchemie konnte eine immens große Anzahl an Germanaten und Stannaten sowie an Arsenaten und Antimonaten charakterisiert werden ^[2]. Entsprechende Ergebnisse bei den Plumbaten und Bismutaten sind aber selten.

Um sich dennoch einen Überblick über mögliche anionische Teilstrukturen von Verbindungen mit den letztgenannten Metallaten zu verschaffen, müssen die bekannten leichteren Oxidoplumbate- und bismutate herangezogen werden.

Diese wurden vor allem von *R. Hoppe et al.* und im Falle der -bismutate darüber hinaus von *C. Röhr et al.* und *M. Jansen et al.* charakterisiert. Als Zugang zu den Plumbaten wählte *Hoppe* die Reduktion von Peroxiden mit Alkalimetallplumbidphasen.

Der Aufbau der meisten Oxidoplumbate(II) mit Alkalimetallen als Gegenionen leitet sich von dem Inselplumbat $[\text{PbO}_3]^{4-}$ ab. Bekannte Oligomere und höherdimensionale Strukturen sind über Kanten- und oder Eckenverknüpfung daraus aufgebaut ^[56]. In den Verbindungen A_4PbO_3 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) ^[57, 58] finden sich beispielsweise die monomere Einheit $[\text{PbO}_3]^{4-}$ selbst wieder, wohingegen in $\text{K}_6\text{Pb}_2\text{O}_5$ ^[56] zwei solche Fragmente über eine gemeinsame Ecke zu Dimeren der Art $[\text{Pb}_2\text{O}_5]^{6-}$ verknüpft sind. Dimere Oxidoplumbate treten auch in den Verbindungen der Zusammensetzung A_2PbO_2 der schweren Alkalimetalle ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) ^[59], allerdings in Form von $[\text{Pb}_2\text{O}_4]^{4-}$ -Anionen auf. Darin sind jeweils zwei Bleiatome zweier Trioxidomonoplumbatanionen über eine gemeinsame Sauerstoffkante aneinander gebunden. Die A_2PbO_2 -Verbindungen der leichteren Alkalimetalle ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$) beinhalten dagegen über Sauerstoffecken verknüpfte ${}^1_\infty[\text{PbO}_2]^{2-}$ -Ketten ^[56]. Die anionischen Teilstrukturen der Verbindungen $\text{A}_2\text{Pb}_2\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) bauen sich ebenfalls aus eckenverknüpften monomeren $[\text{PbO}_3]^{4-}$ auf ^[56], diesmal jedoch mit dem Ergebnis eines ${}^3_\infty[\text{Pb}_2\text{O}_3]^{2-}$ -Raumnetzes.

Im Bereich der Oxidobismutate der Alkalimetalle existiert ebenfalls ausgehend von der monomeren Einheit $[\text{BiO}_3]^{3-}$ eine große Strukturvielfalt. Die Verbindungen der Zusammensetzungen A_3BiO_3 ($\text{A} = \text{Li}-\text{Cs}$) ^[60, 61, 62, 63] beinhalten monomere $[\text{BiO}_3]^{3-}$ -Anionen. In $\text{K}_4\text{Bi}_2\text{O}_5$ ^[64] existieren aus Ecken- und Kantenverknüpfung aufgebaute $[\text{Bi}_4\text{O}_{10}]^{8-}$ -Oligomere, in denen, wie bei den noch folgenden Oxidobismutaten, vierfach koordinierte Bismutatome vorkommen. Die Umgebung dieser Bismutatome ist aufgrund der sterischen Aktivität des inerten Elektronenpaars nie tetraedrisch, sondern entspricht der ψ -trigonalen Bipyramide, mit dem lone pair in äquatorialer Position. In ABiO_2 ($\text{A} = \text{Li}-\text{Cs}$) ^[61, 65, 66, 67] konnten ${}^1_\infty[\text{BiO}_2]^-$ -Ketten ausgemacht werden, die sich aus vierfach koordinierten Bismutaten über je zwei Sauerstoffkanten aufbauen. Dabei sind im Falle von Lithium als Gegenion die verbrückenden Sauerstoffatome an drei Bismutatome gebunden und es treten zusätzlich terminal gebundene Sauerstoffatome entsprechend ${}^1_\infty[\text{BiO}_{3/3}\text{O}_{1/1}]^-$ auf. Mit den schwereren Alkalimetallen sind alle enthaltenen Sauerstoffatome an je zwei Bismutatome (${}^1_\infty[\text{BiO}_{4/2}]^-$) gebunden. In den 2002 von *C. Röhr et al.* publizierten Verbindungen $\text{Cs}_6\text{Bi}_4\text{O}_9$, $\text{K}_9\text{Bi}_5\text{O}_{13}$ ^[68] und $\text{A}_2\text{Bi}_4\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) ^[68] zeigen sich als anionische Teilstrukturen

Oligomere der Zusammensetzung $[\text{Bi}_8\text{O}_{18}]^{12-}$, unendliche Ketten nach ${}^1[\text{Bi}_4\text{O}_9]^{6-}$, und im letzten Fall ${}^1[\text{Bi}_4\text{O}_7]^{2-}$ -Bänder. Sie alle lassen sich formal aus Ecken- und Kantenverknüpfung aus dem Monomer generieren.

Die über die Oxidometallate des Bleis und des Bismuts hinaus bekannten Plumbate und Bismutate der schweren Chalkogene mit gerichteten Bindungen beschränken sich, außerhalb von Ammoniakatverbindungen, auf wenige Beispiele.

Ein zum $[\text{PbO}_3]^{4-}$ - analoges Tritelluridomonoplumbatanion ist in $\text{K}_4\text{PbTe}_3 \cdot 2\text{en}^4$ enthalten ^[7]. Die über NMR-Messungen beobachteten $[\text{Pb}_2\text{Ch}_3]^{2-}$ -Anionen ^[9] mit $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ wurden in den Verbindungen $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Pb}_2\text{Ch}_3]$ ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$) ^[8], $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Pb}_2\text{Ch}_3] \cdot 0.5\text{en}$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) ^[9] und $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Pb}_2\text{Te}_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ^[10] auch röntgenographisch charakterisiert. Die Trichalkogenidodiplumbatanionen stellen dabei flächenverknüpfte Dimere von $[\text{PbCh}_3]^{4-}$ dar, die in der Form bei den Oxidoplumbaten nicht beobachtet wurden.

Literaturbekannt ist darüber hinaus ein $[\text{Pb}(\text{Se}_4)_2]^{2-}$ -Ion in $[(\text{Ph})_4\text{P}]_2[\text{Pb}(\text{Se}_4)_2]$, in dem formal das Bleiatom durch zwei Se_4^{2-} Ketten koordiniert vorliegt ^[69].

Über die rein anorganischen Chalkogenidoplumbate hinaus wurden $[\text{Pb}(\text{ChPh})_3]^-$ Anionen ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) in Verbindungen wie $[(\text{Ph})_4\text{As}][\text{Pb}(\text{SePh})_3]$ ^[70] und $\text{Eu}(\text{THF})_2[\text{Pb}(\text{SePh})_3]_2$ ^[71] nachgewiesen.

Im Bereich der schweren Chalkogenidobismutatverbindungen sind die von *W. Bronger et al.* publizierten Verbindungen A_3BiSe_3 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) ^[11, 12] und K_3BiTe_3 ^[13] bekannt. Sie kristallisieren im Na_3AsS_3 -Typ und beinhalten Trichalkogenidomonobismutationen. Als einzige Verbindung mit isoliert vorliegendem Selenidobismutat findet man ein $[\text{NEt}_4][\text{BiSe}_2]$ ^[20], in dem eckenverknüpfte ${}^1[\text{BiSe}_2]^-$ -Ketten vorkommen.

Die hauptsächlich von *M. G. Kanatzidis et al.* untersuchten, zumeist alkalimetallarmen Alkalimetallbismutchalkogeniden werden an dieser Stelle außer acht gelassen, da darin keine gerichteten Bindungen zu erkennen sind, stattdessen treten große Verbände aus oktaedrisch umgebenen Bismut- und Chalkogenatome mit dazwischen eingelagerten Alkalimetallen auf.

Nun konnten vor einigen Jahren im Rahmen der Dissertationen von M. Grothe ^[18] und J. Aschenbrenner ^[19] durch Reduktionstechnik in flüssigem Ammoniak weitere Chalkogenidoplumbate dargestellt werden. Erstmals gelang es auf diesem Weg das $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anion in den Verbindungen $\text{K}_6(\text{PbSe}_3)\text{Se} \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{K}_{10}(\text{PbSe}_3)_2(\text{PbSe}_2) \cdot 16\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{PbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ zu charakterisieren. Auch das bekannte $[\text{PbTe}_3]^{4-}$ -Anion wurde

⁴ En= Ethylendiamin

auf diesem Weg von H. Müller in $\text{K}_4\text{PbTe}_3 \cdot 12 \text{NH}_3$ ^[72] nachgewiesen. In den Ammoniakaten $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Se}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Se}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ kristallisierten die bis dahin noch unbekannten kantenverknüpften cis- bzw. trans- $[\text{Pb}_2\text{Se}_4]^{4-}$ -Anionen. Neu ist ebenfalls ein $[\text{PbSe}_2]^{2-}$ in der Verbindung $\text{K}_{10}(\text{PbSe}_3)_2(\text{PbSe}_2) \cdot 16\text{NH}_3$, ein rein anorganisches Plumbylen, das sich über Kontakte zu den Chalkogenatomen benachbarter $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Einheiten stabilisiert. Als Substitutionsvariante tritt das Dihydrogenamidomonoselenidoplumbat $[\text{PbSe}_2\text{NH}_2]^{3-}$ in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbSe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ auf.

In der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit ^[73] wurde diese Reihe um die Verbindungen $\text{Rb}_4\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ und $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{KPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 16 \text{NH}_3$ und demzufolge um ein Oxidoselenidoplumbation erweitert.

3.2.2 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Zur Präparation der ternäre Phase Na_4SnSe_4 wurden 0.295 g (2.360 mmol) Na_2Se , 0.140 g (1.179 mmol) Sn und 0.186 g (2.359 mmol) Se in eine Quarzampulle unter Argonatmosphäre eingeschmolzen, im Röhrenofen auf 850 °C erhitzt und drei Tage bei dieser Reaktionstemperatur gehalten. 0.2 g (0.379 mmol) der erhaltenen Verbindung wurden mit 0.022 g (0.397 mmol) NaPH_2 in ein Schlenkgefäß eingewogen und darauf ca. 30 ml Ammoniak kondensiert. Aus dem transparenten, leicht grünlichen Reaktionsansatz konnten farblose Kristalle des Ammoniakats $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ isoliert und röntgenographisch untersucht werden.

Darüberhinaus kristallisierte die Verbindung auch aus einem Reaktionsansatz, für den 0.481 g (1.002 mmol) PbSnSe_2 (nominelle Zusammensetzung) mit 0.046 g (2.005 mmol) Na in ein Schlenkgefäß vorgelegt und anschließend ca. 30 ml Ammoniak einkondensiert wurden. Nach der Lagerung des Ansatzes von ca. sieben Wochen bei –38 °C konnten Kristalle zur Vermessung präpariert werden.

Die Lösung der Struktur der Verbindung gelang unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$. Es folgte eine anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome. Die H-Atome der freien Ammoniakmoleküle konnten durch Differenzfouriersynthese ermittelt und teilweise frei, teilweise unter Zuhilfenahme von Abstandsrestraints (SADI), verfeinert werden. Anschließend wurde der Datensatz empirisch mit dem Programm PLATON (DELrefABS) ^[34] absorptionskorrigiert.

Schließlich wurde ebenfalls mit dem Programm PLATON (ADDSYM) ^[34] die Symmetrie überprüft und auf das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen (CALC HBOND) hin getestet.

In Tab. 2 sind die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ zusammengestellt.

Summenformel	$\text{Na}_4\text{SnSe}_4\text{N}_8\text{H}_{24}$
molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	662.78
Kristallgröße/ mm	0.2 x 0.2 x 0.06
Kristallfarbe	farblos transparent
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$
Zellparameter	
$a/\text{\AA}$	7.006(1)
$b/\text{\AA}$	31.164(6)
$c/\text{\AA}$	10.159(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	110.66(2)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ \AA^3	2075(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.121
Absorptionskorrektur	DELrefABS ^[34]
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	8.323
$F(000)$	1240
Detektorabstand/ mm	60
Belichtungszeit/ min	8
φ - Inkrement/ $^\circ$	0.7
θ - Bereich/ $^\circ$	2.24 – 28.08
Vollständigkeit gegenüber θ / %	94.7
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	36117/ 4793
R_{int}	0.0917
Parameters/ Restraints	226/ 0
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0306, 0.0671
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.0490, 0.0716
GooF ²	0.919
Restelektronendichte/ $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.731/ –0.614

Tab. 2: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit entspricht einer Formeleinheit der Verbindung $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ und ist in der Elementarzelle viermal enthalten. Alle Atome liegen auf allgemeinen Lagen ($4e$) der Raumgruppe $P 2_1/c$.

Als anionische Komponente tritt das aus der ternären Phase Na_4SnSe_4 ^[74] bekannte, nahezu tetraedrisch aufgebaute Tetraselenidomonostannat auf. Abb. 5 zeigt das Anion mit seiner Natriumkoordinationssphäre in dem hier vorgestellten Ammoniakat (links) und, zum Vergleich, in der ternären Phase (rechts). Der Bildunterschrift können wichtige Atomabstände und Winkel entnommen werden.

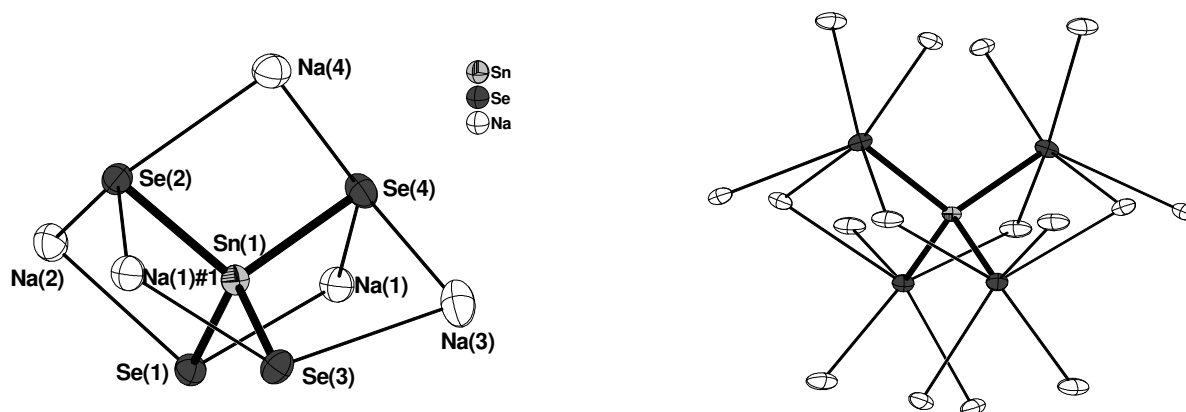


Abb. 5: $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Anion und dessen Natriumkoordinationssphäre in $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ (links) und zum Vergleich in Na_4SnSe_4 (rechts);

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $\text{Sn}(1) - \text{Se}(1) = 2.5241(8)$, $\text{Sn}(1) - \text{Se}(2) = 2.5420(7)$, $\text{Sn}(1) - \text{Se}(3) = 2.5485(7)$, $\text{Sn}(1) - \text{Se}(4) = 2.5386(8)$, $\text{Se}(1) - \text{Na}(1) = 2.925(2)$, $\text{Se}(1) - \text{Na}(2) = 3.029(2)$, $\text{Se}(2) - \text{Na}(1)\#1 = 2.902(2)$, $\text{Se}(2) - \text{Na}(2) = 3.284(2)$, $\text{Se}(2) - \text{Na}(4) = 3.100(2)$, $\text{Se}(3) - \text{Na}(1)\#1 = 2.984(2)$, $\text{Se}(3) - \text{Na}(3) = 3.163(2)$, $\text{Se}(4) - \text{Na}(1) = 2.902(2)$, $\text{Se}(4) - \text{Na}(3) = 2.975(3)$, $\text{Se}(4) - \text{Na}(4) = 3.130(2)$, $\text{Se}(1) - \text{Sn}(1) - \text{Se}(2) = 109.42(3)$, $\text{Se}(1) - \text{Sn}(1) - \text{Se}(3) = 112.71(3)$, $\text{Se}(1) - \text{Sn}(1) - \text{Se}(4) = 110.22(3)$, $\text{Se}(2) - \text{Sn}(1) - \text{Se}(3) = 110.37(3)$, $\text{Se}(2) - \text{Sn}(1) - \text{Se}(4) = 106.69(3)$, $\text{Se}(3) - \text{Sn}(1) - \text{Se}(4) = 107.23(3)$; Symmetrieeoperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: $\#1 = x, y, z+1$.

Die Sn–Se-Bindungslängen im Tetraselenidomonostannat liegen mit durchschnittlich $2.5383(8) \text{ \AA}$ im Größenordnungsbereich der entsprechenden Bindungslängen in Na_4SnSe_4 ($2.532(3) \text{ \AA}$). Die Se–Sn–Se-Winkel nehmen Werte nahe 109° an.

Das $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Anion der Titelverbindung ist an fünf Kationen im Abstand von $2.902(2)$ bis $3.163(3) \text{ \AA}$ gebunden, wobei alle vier symmetrieunabhängigen Natriumionen an der Koordination beteiligt sind. Während die Atome Se(1) und Se(3) zweifach koordiniert

vorliegen, verfügen die Atome Se(2) und Se(4) jeweils über drei Kontakte zu den umgebenden Natriumionen. Diese sind alle η^2 -artig gebunden. In Na_4SnSe_4 wird das Anion insgesamt von 16 Kationen koordiniert, wobei jedes Selenatom mit fünf Natriumionen in Wechselwirkung tritt. Der Vergleich der Koordinationssphären zeigt, dass vier in der ternären Phase η^2 -artig überbrückende Natriumionen beim Einbau von Ammoniakmolekülen in die Struktur erhalten bleiben und ein zusätzliches zweifach gebundenes Kation auftritt. Die übrigen Kontakte zu den Na^+ -Ionen in Na_4SnSe_4 werden mit dem Einbau von Ammoniakmolekülen in die Struktur aufgebrochen.

In $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ existieren neben Ion-Ion- auch Ion-Dipol-Wechselwirkungen. Letztere führen zu einer Verringerung der Dimensionalität des Kationen-Anionen-Netzwerkes gegenüber dem im solvatreien Natriumselenidostannat.

Zur Verdeutlichung des strukturellen Aufbaus sind die Koordinationssphären der Natriumkationen im Ammoniakat links in Abb. 6 gezeigt und die Abstandswerte in der Bildunterschrift zusammengestellt.

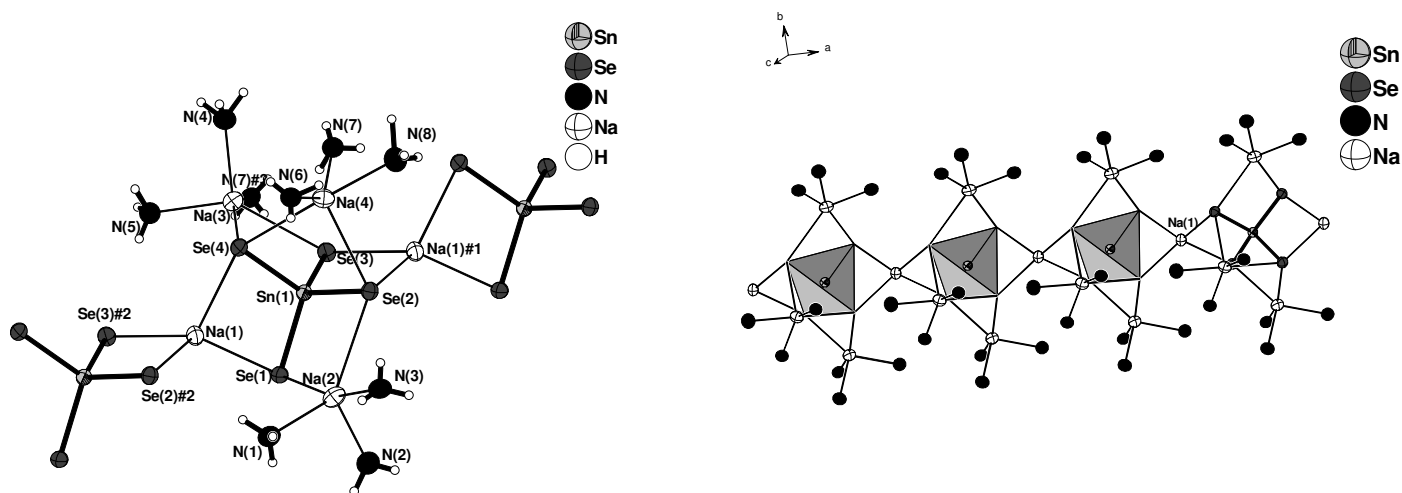


Abb. 6: Koordinationale Umgebung der Natriumionen in $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ (links) und $^1[\text{Na}_4\text{SnSe}_4]$ -Kette, die von Ammoniakmolekülen umgeben sind (rechts);

$[\text{SnSe}_4]^{4-}$ Anionen in Polyederdarstellung; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Abstände: $\text{Na}(2) - \text{N}(1) = 2.503(6)$, $\text{Na}(2) - \text{N}(2) = 2.436(6)$, $\text{Na}(2) - \text{N}(3) = 2.534(6)$, $\text{Na}(3) - \text{N}(4) = 2.440(5)$, $\text{Na}(3) - \text{N}(5) = 2.461(6)$, $\text{Na}(3) - \text{N}(7)\#3 = 3.003(6)$, $\text{Na}(4) - \text{N}(6) = 2.439(6)$, $\text{Na}(4) - \text{N}(7) = 2.546(6)$, $\text{Na}(4) - \text{N}(8) = 2.507(6)$; Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = x, y, z+1; #2 = x+1, y, z; #3 = -x, y+0.5, -z-0.5.

Na(1) wird verzerrt tetraedrisch von den vier symmetrieunabhängigen Selenatomen umgeben und verbrückt demnach die $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Anionen zu ${}^1[\text{Na}_4\text{SnSe}_4]$ -Ketten entlang a (vgl. Abb. 6 rechts). Die Kationen Na(2) bis Na(4) sind zusätzlich zum Anion an drei Ammoniakmoleküle im Abstand von 2.436(6) bis 3.003(6) Å gebunden. Alle symmetrieunabhängigen Ammoniakmoleküle nehmen an der Koordination der Kationen teil; N(7)H₃ zweimal. Der Kontakt Na(3)–N(7)#3 ist mit 3.003(6) Å der längste, muss aber zur Absättigung der Koordinationssphäre von Na(3) mit berücksichtigt werden. Dieser bildet auch die einzige Wechselwirkung zwischen den oben genannten Ketten in Richtung c . Daraus resultieren gewellte ${}^2[\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3]$ -Schichten, die in Abb. 7 gezeigt sind.

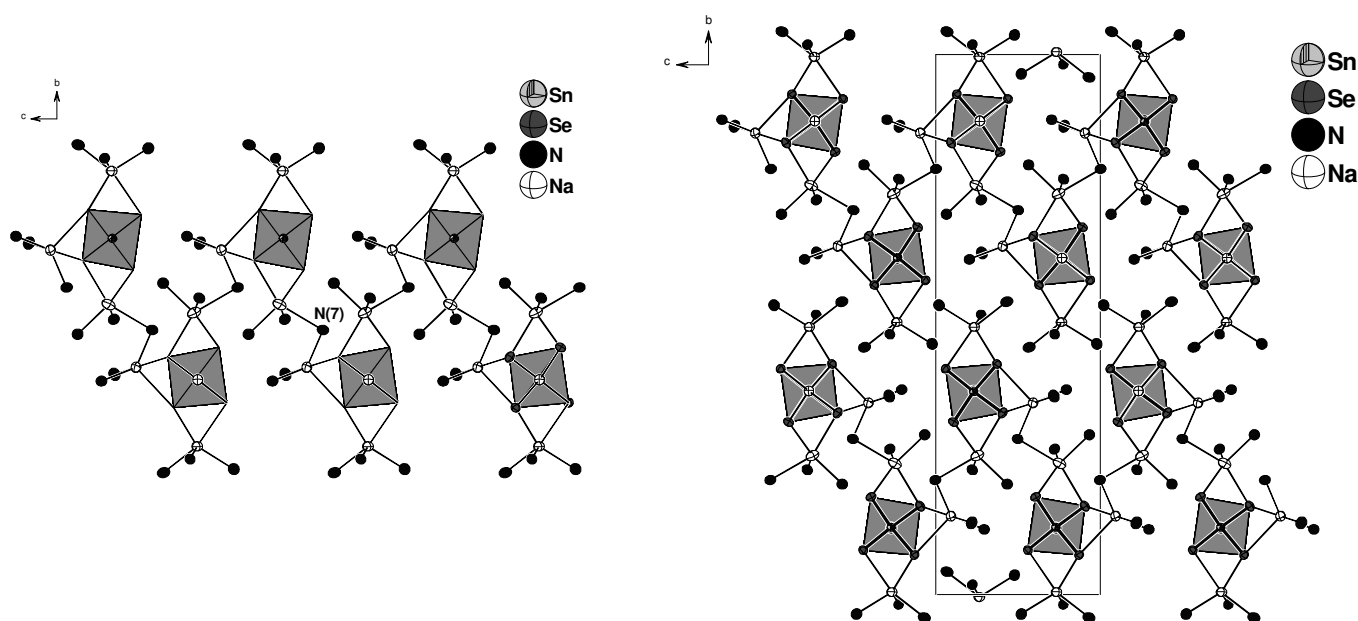


Abb. 7: Gewellte ${}^2[\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3]$ -Schichten parallel zur ac -Ebene (links) und größerer Strukturausschnitt der Verbindung $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ (rechts) mit eingezeichneter Elementarzelle in Projektion auf die bc -Ebene; $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Anionen in Polyederdarstellung; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome wurden aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen.

Im Ammoniakat treten zwischen den Selenatomen und den Ammoniakmolekülen Wasserstoffbrückenbindungen auf. Dabei werden H...Se-Bindungslängen von 2.70(1) bis 2.97(2) Å beobachtet. Dies entspricht einer Abstandsverkürzung gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien von Selen und Wasserstoff (3.1 Å) von ca. 4 bis 13 %. Eine möglichst lineare D–H...A-Anordnung als weiteres Kriterium für derartige Wechselwirkungen ist bei

allen aufgeführten H-Brückenbindungen mehr oder weniger gut erfüllt. Abb. 8 zeigt die Se...H-Brücken in $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$. Tab. 3 stellt die dafür relevanten Abstände und Winkel zusammen.

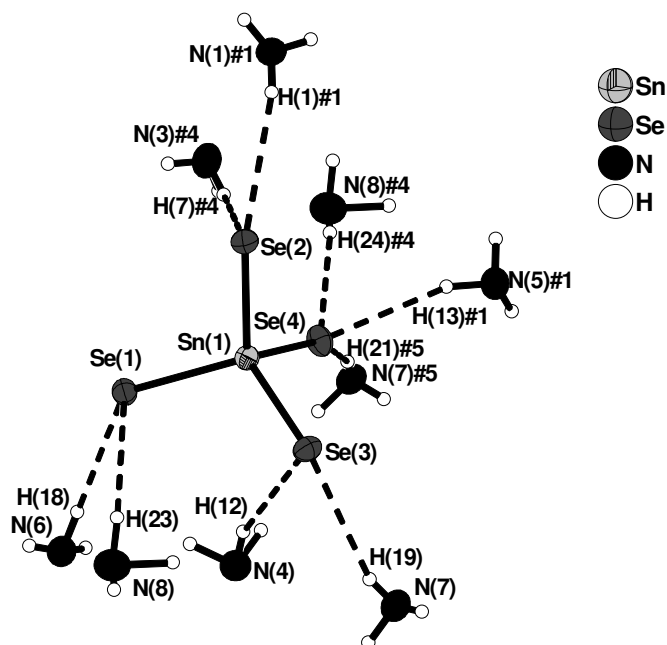


Abb. 8: Se...H-Brückenbindungen in der Verbindung $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: , #1 = $x, y, 1+z$; #4 = $1+x, y, 1+z$; #5 = $1+x, -0.5-y, 0.5+z$.

D–H...A	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	∠(D–H...A) [°]
N(6)–H(18)···Se(1)	2.70(1)	3.70(2)	165.76(2)
N(8)–H(23)···Se(1)	2.95(4)	3.76(4)	148.81(2)
N(1)#1–H(1)#1···Se(2)	2.96(2)	3.76(2)	168.49(2)
N(3)#4–H(7)#4···Se(2)	2.83(3)	3.87(4)	157.70(2)
N(4)–H(12)···Se(3)	2.90(2)	3.82(2)	162.99(2)
N(7)–H(19)···Se(3)	2.942(4)	3.652(4)	161.61(2)
N(5)#1–H(13)#1···Se(4)	2.75(1)	3.67(1)	161.66(2)
N(7)#5–H(21)#5···Se(4)	2.97(2)	3.75(2)	162.94(2)
N(8)#4–H(24)#4···Se(4)	2.92(4)	3.89(5)	161.69(2)

Tab. 3: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$.

3.2.3 Darstellung von $\text{K}_6(\text{PbSe}_3)\text{Se} \cdot 5\text{NH}_3$ ^[18] und $\text{Rb}_4\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ ^[73]

$\text{K}_6(\text{PbSe}_3)\text{Se} \cdot 5\text{NH}_3$

Die Verbindung konnte bereits von M. Grothe in seiner Dissertation [18] beschrieben werden. Die Darstellung erfolgte dort durch reduktive Spaltung von As_4Se_4 mit KPb , das in flüssigem Ammoniak gelöst wurde.

Nun gelang auch die Synthese durch reduktive Spaltung des Pb-Se-Netzwerks der binären Phase PbSe mit einer Alkalimetall-Ammoniak-Lösung. Dazu wurden 0.501 g (1.752 mmol) PbSe und 0.069 g (1.751 mmol) K unter Argonatmosphäre in ein Schlenkgefäß eingewogen und ca. 30 ml Ammoniak aufkondensiert. Aus dem gelb gefärbten Ansatz konnten nach zweiwöchiger Lagerzeit orangerote Kristalle der Verbindung isoliert werden.

$\text{Rb}_4\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$

Die Verbindung wurde bereits in der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit ^[73] untersucht. Sie kristallisierte als gelbe Kristalle aus einem Ansatz von PbSe und Rb im Verhältnis 4: 1 in flüssigem Ammoniak.

Darüber hinaus wurde das Ammoniakat nun auch neben den Ammoniakaten $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{LiPbSe}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ aus einer Reaktionslösung von 0.636 g (2.221 mmol) PbSe , 0.008 g (1.110 mmol) Li , 0.094 g (1.110 mmol) Rb und ca. 30 ml Ammoniak isoliert. Nach einer Lagerzeit von ca. fünf Monaten konnten aus dem hellgrün gefärbten Ansatz gelbe Kristalle von $\text{Rb}_4\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ untersucht werden.

Anmerkung:

Den eben genannten Ammoniakaten ist das Triselenidomonoplumbat gemeinsam, das bisher lediglich aus diesen und dem Ammoniakat $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{PbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ ^[19], das ebenfalls am hiesigen Arbeitskreis von J. Aschenbrenner dargestellt wurde, bekannt ist. Diese Verbindungen sind von besonderem Interesse, da es sich bei dem enthaltenen $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anion um das Inselplumbat handelt, von dem sich sowohl die kondensierten als auch die substituierten Selenidoplumbate ableiten lassen.

3.2.4 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Für die Synthese wurden 0.635 g (2.221 mmol) PbSe, 0.008 g (1.110 mmol) Li und 0.094 g (1.110 mmol) Rb eingewogen, und ca. 30 ml Ammoniak aufkondensiert. Nach einer Lagerung des Ansatzes von ca. fünf Monaten war die Lösung von blau nach hellgrün verfärbt und es gelang, die Ammoniakate $\text{Rb}_4\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{LiPbSe}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ zu charakterisieren. Eine weitere ca. zweieinhalbjährige Lagerzeit bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ führte zu dem Ergebnis, dass aus dem Ansatz rote Kristalle von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ isoliert und röntgenographisch untersucht werden konnten.

Die Lösung der Struktur der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ erfolgte mittels direkter Methoden in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurde der Datensatz empirisch unter Verwendung des Programms PLATON (DELrefABS) ^[34] absorptionskorrigiert. Die H-Atome der an das Lithiumion koordinierenden Ammoniakmoleküle wurden mit geeigneten Reitermodellen (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der freien Ammoniakmoleküle konnten durch Differenzfouriersynthese ermittelt und mit Hilfe von Abstandsrestraints (SADI) und Festhalten der isotropen Auslenkungsparameter verfeinert werden.

Schließlich wurde mit dem Programm PLATON (ADDSYM) ^[34] die Symmetrie überprüft, und die Struktur auf das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen (CALC HBOND) hin getestet.

In Tab. 4 sind die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ zusammengestellt.

Summenformel	LiRb ₃ PbSe ₃ N ₆ H ₁₈
molare Masse / g·mol ⁻¹	809.62
Kristallgröße/ mm	0.04 x 0.04 x 0.04
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter	
$a/ \text{\AA}$	8.602(2)
$b/ \text{\AA}$	9.919(2)
$c/ \text{\AA}$	11.671(2)
$\alpha/ ^\circ$	69.45(3)
$\beta/ ^\circ$	88.04(3)
$\gamma/ ^\circ$	69.54(3)
Volumen/ \AA^3	869.2(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Dichte/ g·cm ⁻³	3.094
Absorptionskorrektur	DELrefABS ^[34]
Absorptionskoeffizient/ mm ⁻¹	24.313
$F(000)$	716
Detektorabstand/ mm	70
Belichtungszeit/ min	10
φ - Inkrement/ $^\circ$	0.9
θ - Bereich/ $^\circ$	2.35 – 25.93
Vollständigkeit gegenüber $\theta/ \%$	92.8
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	9842/ 3150
R_{int}	0.0925
Parameters/ Restraints	149/6
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0484, 0.1179
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.0579, 0.1216
GooF ²	0.946
Restelektronendichte/ e· \AA^{-3}	2.248/ -2.573

Tab. 4: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$.

Strukturbeschreibung

Das Ammoniakat setzt sich aus einem $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplex, drei Rubidiumkationen, einem $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anion und zwei Ammoniakmolekülen zusammen. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen (2i) der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit entspricht der Summenformel der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ und ist in Abb. 9 gezeigt.

In der Bildunterschrift befinden sich die Abstände und Winkel innerhalb des Lithiumtetraamminkomplexes, der in der Strukturbeschreibung nicht gesondert diskutiert wird.

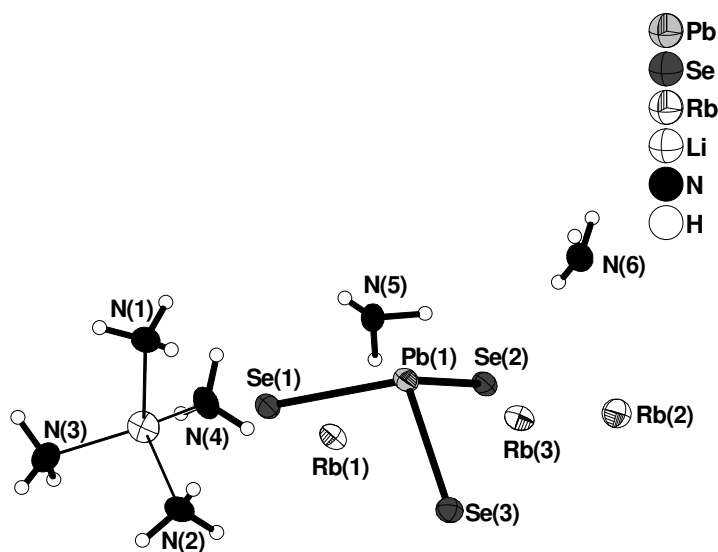


Abb. 9: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Li – N-Abstände [Å] und Winkel [°] innerhalb des $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplexes : Li(1) – N(1) = 2.03(2), Li(1) – N(2) = 2.12(2), Li(1) – N(3) = 2.09(2), Li(1) – N(4) = 2.07(2), N – Li(1) – N = 101.9(9) – 118(1).

Das Triselenidomonoplumbation der Verbindung, bekannt aus den unter 3.2.3 aufgeführten Ammoniakaten, ist verzerrt trigonal pyramidal aufgebaut, wobei jedes Atom formal eine negative Ladung trägt. Es konnte bereits mit idealer C_{3v} -Symmetrie in der Verbindung $\text{Rb}_4\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ ^[73] nachgewiesen werden. Dabei lässt sich $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ von diesem Rubidiumselenidoplumbatammoniakat formal durch Substitution eines Rubidiumkations mit einem $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplex ableiten. Zwischen beiden Verbindungen lässt sich ansonsten keine Verwandtschaft, beispielsweise im Bezug auf die Koordination des Anions, ausmachen.

Die Pb–Se-Bindungslängen innerhalb des $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anions der Titelverbindung betragen 2.744(2), 2.792(2) und 2.751(1) Å und liegen somit im erwarteten Wertebereich (vgl.: 2.750(1) Å in $\text{Rb}_4\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$).

Das Anion ist von sieben Rubidiumionen umgeben, wobei alle drei symmetrieunabhängigen Rb^+ -Kationen an der Koordination beteiligt sind. Die Se–Rb-Abstände nehmen dabei Werte von 3.391(2) bis 3.720(2) Å an, und der Pb–Rb-Abstand beträgt 3.965(2) Å. Ein Ion ist η^3 -artig an das Bleiatom und zwei Selenatomen gebunden. Drei weitere Kationen überbrücken η^2 -artig je zwei Chalkogenatome und befinden sich unterhalb der von Selen aufgespannten Ebene. Schließlich koordinieren drei Rubidiumionen je einfach die Atome Se(2) und Se(3). Abb. 10 zeigt die Koordinationssphäre des Anions. In der Bildunterschrift sind die relevanten Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

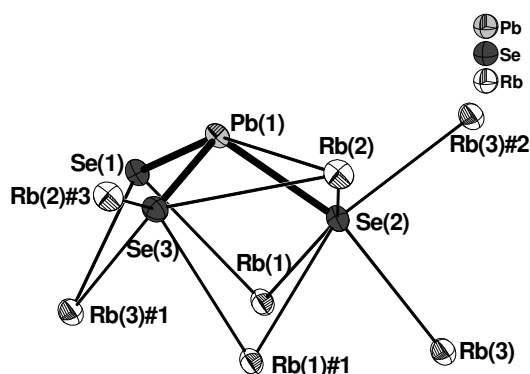


Abb. 10: $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anion und dessen Rubidiumkoordinationssphäre in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pb(1) – Se(1) = 2.744(2), Pb(1) – Se(2) = 2.792(2), Pb(1) – Se(3) = 2.751(1), Pb(1) – Rb(2) = 3.965(2), Se(1) – Rb(1) = 3.509(2), Se(1) – Rb(3)#1 = 3.490(2), Se(2) – Rb(1) = 3.412(1), Se(2) – Rb(1)#1 = 3.488(2), Se(2) – Rb(2) = 3.485(2), Se(2) – Rb(3) = 3.441(2), Se(2) – Rb(3)#2 = 3.527(2), Se(3) – Rb(1)#1 = 3.543(2), Se(3) – Rb(2) = 3.720(2), Se(3) – Rb(2)#3 = 3.391(2), Se(3) – Rb(3)#1 = 3.455(2), Se(1) – Pb(1) – Se(2) = 104.02(4), Se(1) – Pb(1) – Se(3) = 102.74(4), Se(2) – Pb(1) – Se(3) = 97.55(4); Symmetrieeoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $-x+1, -y+2, -z+1$; #2 = $-x, -y+2, -z+1$; #3 = $-x+1, -y+2, -z+2$.

Die Selenatome unterscheiden sich wesentlich in ihrer Koordinationszahl. Während Se(1) nur zwei Kationenkontakte aufweist, ist Se(3) an vier und Se(2) an fünf Rubidiumionen gebunden. Dies wirkt sich entsprechend auf die Pb–Se-Bindungslängen innerhalb des Anions aus. Die Bindung zum Se(1) ist mit 2.744(2) kürzer als die zum Se(2) mit 2.792(2) Å. Es treten auch deutlich mehr Se(1)···H- als Se(2)···H-Brückenbindungen auf, die am Ende der Strukturbeschreibung näher betrachtet werden.

Die eben beschriebenen Kationen-Anionen-Wechselwirkung führen zu einer ausgedehnten Vernetzung und werden noch von Kontakten zwischen Kationen und Ammoniakmolekülen ergänzt. Zum besseren Verständnis sind in Abb. 11 zunächst die Koordinationssphären der drei symmetrieunabhängigen Rb^+ -Ionen gezeigt. Es wurden Rb-N -Abstände bis 3.4 Å berücksichtigt. In der Bildunterschrift finden sich dazugehörige Abstände wieder.

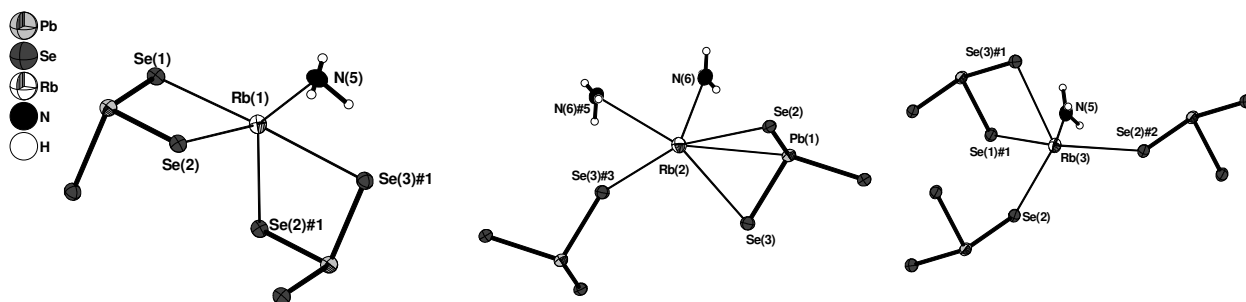


Abb. 11: Koordinationssphäre der symmetrieunabhängigen Rubidiumkationen in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Abstände [Å]: $\text{Rb}(1) - \text{Se}(1) = 3.509(2)$, $\text{Rb}(1) - \text{Se}(2) = 3.412(2)$, $\text{Rb}(1) - \text{Se}(2) \#1 = 3.488(2)$, $\text{Rb}(1) - \text{Se}(3)\#1 = 3.543(2)$, $\text{Rb}(1) - \text{N}(5) = 3.11(1)$, $\text{Rb}(2) - \text{Pb}(1) = 3.965(2)$, $\text{Rb}(2) - \text{Se}(2) = 3.485(2)$, $\text{Rb}(2) - \text{Se}(3) = 3.720(2)$, $\text{Rb}(2) - \text{Se}(3)\#3 = 3.391(2)$, $\text{Rb}(2) - \text{N}(6) = 3.05(1)$, $\text{Rb}(2) - \text{N}(6)\#5 = 3.35(1)$, $\text{Rb}(3) - \text{Se}(1)\#1 = 3.3590(2)$, $\text{Rb}(3) - \text{Se}(2) = 3.441(2)$, $\text{Rb}(3) - \text{Se}(2)\#2 = 3.537(2)$, $\text{Rb}(3) - \text{Se}(3)\#1 = 3.455(2)$, $\text{Rb}(3) - \text{N}(5) = 3.33(1)$; Symmetrioperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: $\#1 = -x+1, -y+2, -z+1$; $\#2 = -x, -y+2, -z+1$; $\#3 = -x+1, -y+2, -z+2$; $\#5 = -x, -y+2, -z+2$; $\#7 = x-1, y+1, z$.

Jedes der drei symmetrieunabhängigen Rubidiumionen verbrückt zwei bis drei Triselenidomonoplumbationen und wird daneben von einem bzw. zwei Ammoniakmolekülen koordiniert.

Die Kontakte zwischen Kationen und Anionen führen im Ammoniakat zu ${}^\infty_2[\text{Rb}_3\text{PbSe}_3]^-$ -Schichten, die parallel zur *ac*-Ebene verlaufen. Als Gegenionen dazu finden sich $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplexe, die in *b*-Richtung zwischen den zweidimensionalen Verbänden eingelagert sind.

Abb. 12 zeigt die ${}^2_{\infty}[\text{Rb}_3\text{PbSe}_3]^-$ -Schichten in zwei verschiedenen Blickrichtungen.

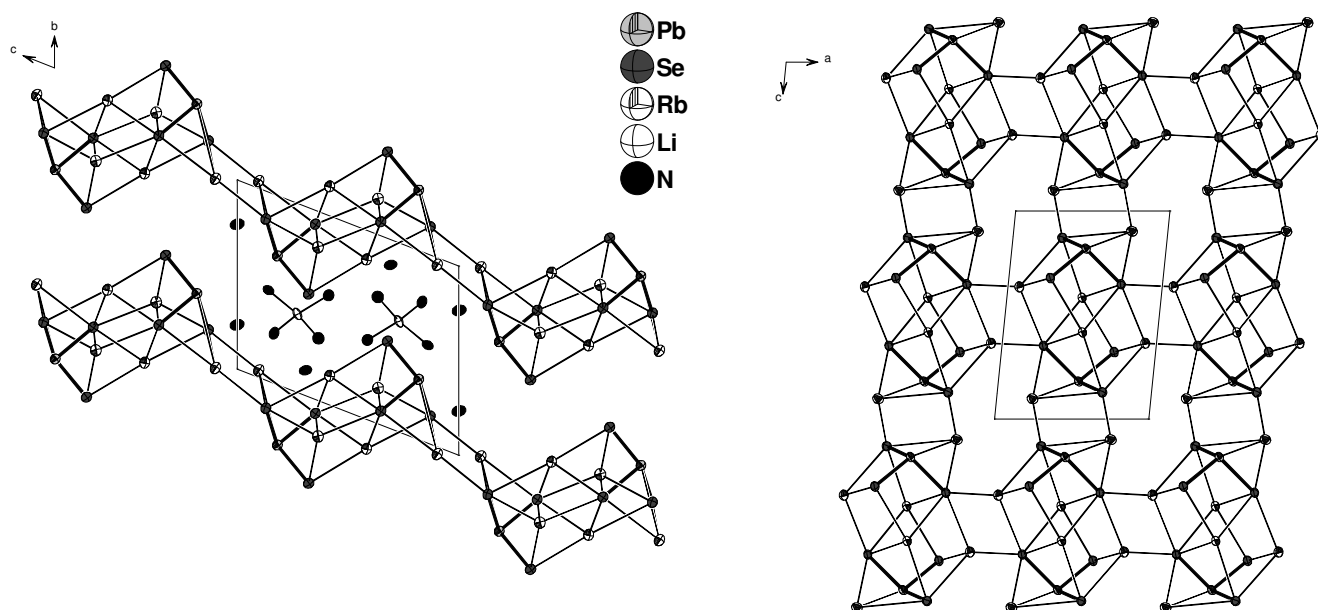


Abb. 12: ${}^2_{\infty}[\text{Rb}_3\text{PbSe}_3]^-$ -Schichten mit dazwischen eingelagerten $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplexen und Ammoniakmolekülen in Blickrichtung *a* (rechts) und in Projektion auf die *ac*-Ebene (links); Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Abb. 13 illustriert einen Strukturausschnitt in Blickrichtung *a*.

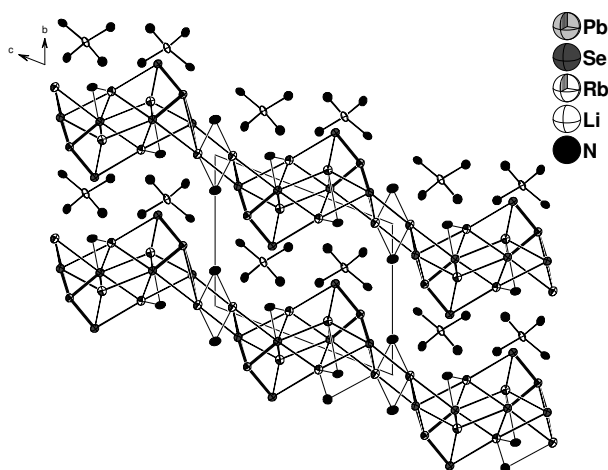


Abb. 13: Strukturausschnitt der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ in Blickrichtung *a*; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome wurden aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen.

Die Überprüfung nach vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen ergab das Vorliegen zahlreicher Se...H-Bindungen. Als Auswahlkriterien wurden die Unterschreitung der van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome, sowie eine möglichst lineare Anordnung der Donor...H–Akzeptor-Atome herangezogen. Abb. 14 zeigt aus Übersichtlichkeitsgründen die rein durch Wasserstoffbrückenbindungen generierte Umgebung des $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anions.

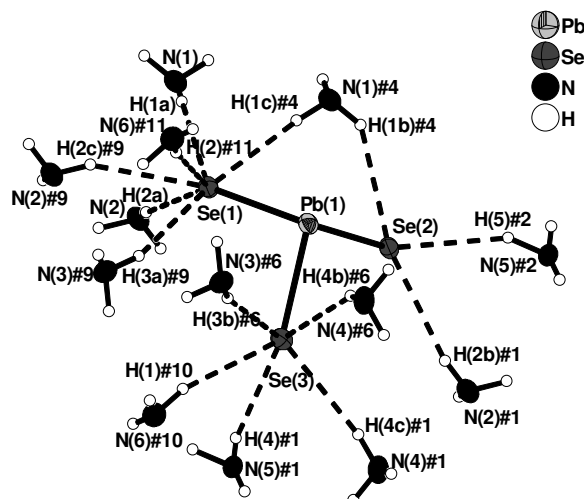


Abb. 14: Se...H-Brückenbindungen in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrioperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $-x+1, -y+2, -z+1$; #2 = $-x, -y+2, -z+1$; #4 = $-x+1, -y+1, -z+1$; #6 = $x, y, z+1$; #9 = $-x+2, -y+1, -z+1$; #10 = $x+1, y, z$; #11 = $-x+1, -y+1, -z+2$.

Wie bereits eingangs erwähnt, ist Se(1) an wesentlich mehr Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt als Se(2). Gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien (3.1 Å) sind die Se...H-Abstände in diesem Beispiel um 6 bis 16 % verkürzt. Der längste hier diskutierte Se...H-Abstand beträgt 2.917 Å. In Tab. 5 sind die wichtigen Abstände und Winkel zusammengestellt.

D – H...A	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	$\angle(\text{D} - \text{H} \cdots \text{A}) [^\circ]$
N(1) – H(1a)...Se(1)	2.899	3.793	167.6
N(1)#4 – H(1c)#4...Se(1)	2.709	3.610	170.3
N(2) – H(2a) ...Se(1)	2.807	3.682	161.7
N(2)#9 – H(2c)#9...Se(1)	2.698	3.544	154.9

N(3)#9 – H(3a)#9...Se(1)	2.895	3.743	155.5
N(6)#11 – H(2)#11...Se(1)	3.018	3.842	169.6
N(1)#4 – H(1b)#4...Se(2)	2.917	3.638	137.2
N(2)#1 – H(2b)#1...Se(2)	2.845	3.696	156.2
N(5)#2 – H(5)#2...Se(2)	2.696	3.592	151.1
N(3)#6 – H(3b)#6...Se(3)	2.725	3.604	164.8
N(4)#1 – H(4c)#1...Se(3)	2.840	3.706	159.4
N(4)#6 – H(4b)#6...Se(3)	2.853	3.667	149.6
N(5)#1 – H(4)#1...Se(3)	2.588	3.572	138.5
N(6)#10 – H(1)#10...Se(3)	2.839	3.758	165.4

Tab. 5: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in $[Li(NH_3)_4]Rb_3PbSe_3 \cdot 2NH_3$.

3.2.5 Darstellung von $K_4PbTe_3 \cdot 12NH_3$ ^[72]

Die Verbindung konnte bereits von H. Müller im Rahmen seiner Diplomarbeit synthetisiert und charakterisiert werden. Dabei wurden PbTe und K im Verhältnis 1:1 in flüssigem Ammoniak zur Reaktion gebracht.

Das Ammoniakat konnte nun auch in Form roter Kristalle aus einem entsprechenden Ansatz, der zusätzlich 18-Krone-6 enthielt, isoliert werden.

Darüber hinaus kristallisierte die Verbindung nach dreimonatiger Lagerungszeit aus einem Ansatz, für den die Edukte PbTe (1.035 g, 3.091 mmol) und K (0.030 g, 0.767 mmol) im Verhältnis 4:1 eingesetzt wurden.

3.2.6 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cs}_4\text{PbTe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Es wurden 2.065 g (6.169 mmol) der binären Phase PbTe und 0.82 g (6.169 mmol) Cs eingewogen und anschließend ca. 30 ml Ammoniak aufkondensiert. Nach einer Lagerzeit des braunen Reaktionsansatzes von ca. sechs Monaten gelang es, dunkelrote, fast schwarze Kristalle der Titelverbindung für die röntgenographische Vermessung zu präparieren.

Die Lösung der Struktur der Verbindung wurde in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ versucht, da bei der Zellbestimmung eine trigonale Zelle gefunden werden konnte, und die Auslöschungsbedingungen für $R(\text{obvers})$ und für dreizählige Achsen erfüllt waren. Dabei konnten mit Hilfe direkter Methoden die Cäsium-, Blei- und Telluratome gefunden werden. Allerdings waren die R-Werte mit $wR_2(\text{alle Daten}) = 0.41$ und $R_1 = 0.13$ noch relativ hoch. Da der Wert für $|E^2 - 1|$ mit 0.60 deutlich geringer als der Erwartungswert von 0.736 für Nichtzentrosymmetrie war, und dies ein gewisser Hinweis auf mögliche Verzwillingung ist, wurde dies bei der Verfeinerung durch die Eingabe von TWIN 0 1 0 1 0 0 0 0 -1 2 und BASF 0.5 berücksichtigt.

Die R-Werte sanken daraufhin auf $wR_2(\text{alle Daten}) = 0.14$ und $R_1 = 0.05$, und es ergab sich ein Anteil des zweiten Individuums von 28 %. Nun konnte die noch vorhandene Restelektronendichte Ammoniakmolekülen zugeordnet werden. Anschließend wurde der Datensatz empirisch unter Verwendung des Programms PLATON (DELrefABS) ^[34] absorptionskorrigiert. Die Wasserstoffatome der freien Ammoniakmoleküle konnten durch Differenzfouriersynthese ermittelt und mittels Abstandsrestraints (SADI) und Festhalten der isotropen Auslenkungsparameter verfeinert werden.

Zum Schluss wurde mittels PLATON (ADDSYM) die Symmetrie überprüft, und auf das Vorhandensein etwaiger Wasserstoffbrückenbindungen (CALC HBOND) getestet.

In Tab. 6 sind die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $\text{Cs}_4\text{PbTe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ zusammengestellt.

Summenformel	Cs ₄ PbTe ₃ N ₈ H ₂₄
molare Masse / g·mol ⁻¹	1257.90
Kristallgröße/ mm	0.2 x 0.2 x 0.1
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	<i>R</i> 3
Zellparameter	
<i>a</i> / Å	11.753(2)
<i>b</i> / Å	11.753(2)
<i>c</i> / Å	15.809(3)
α / °	90
β / °	90
γ / °	120
Volumen/ Å ³	1891.2(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	3
Dichte/ g·cm ⁻³	3.314
Absorptionskorrektur	DELrefABS ^[34]
Absorptionskoeffizient/ mm ⁻¹	15.780
<i>F</i> (000)	1614
Detektorabstand/ mm	60
Belichtungszeit/ min	5
φ - Inkrement/ °	1
θ - Bereich/ °	2.38 – 27.98
Vollständigkeit gegenüber θ / %	99.3
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	11022/ 2022
<i>R</i> _{int}	0.0993
Parameters/ Restraints	74/ 29
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)), <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0245, 0.0634
<i>R</i> ₁ (alle Daten), <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0245, 0.0634
GooF ²	1.108
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	1.678/ –1.264
Flack Parameter	0.031

Tab. 6: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von Cs₄PbTe₃ · 8NH₃.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung $\text{Cs}_4\text{PbTe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ setzt sich aus einem Bleiatom, einem Telluratom, zwei Cäsiumatomen und vier Ammoniakmolekülen zusammen. Davon nehmen das Blei-, ein Cäsiumatom ($\text{Cs}(1)$) und zwei Stickstoffatome ($\text{N}(1)$, $\text{N}(2)$) spezielle Lagen ($3a$) der Raumgruppe $R\bar{3}$ ein, sitzen also auf dreizähligen kristallographischen Achsen. Die Atome $\text{Te}(1)$, $\text{Cs}(2)$, $\text{N}(3)$ und $\text{N}(4)$ befinden sich auf allgemeinen Lagen ($9b$). Durch Symmetrieoperation generiert sich so ein Tritelluridomonoplumbatanion mit idealer C_{3v} -Symmetrie. Dieses ist mit seiner Cäsiumkoordinationssphäre in Abb. 15 dargestellt. Die dazugehörigen Abstände und Winkel sind in der Bildunterschrift angegeben.

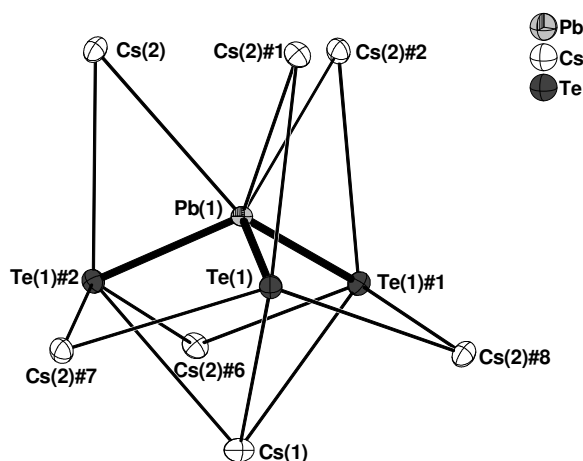


Abb. 15: $[\text{PbTe}_3]^{4-}$ -Anion und dessen Cäsiumkoordinationssphäre in $\text{Cs}_4\text{PbTe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]:

$\text{Pb}(1) - \text{Te}(1) = 2.9997(7)$, $\text{Pb}(1) - \text{Cs}(2) = 3.9282(8)$, $\text{Te}(1) - \text{Cs}(1) = 4.021(1)$, $\text{Te}(1) - \text{Cs}(2)\#1 = 4.128(1)$,
 $\text{Te}(1) - \text{Cs}(2)\#7 = 3.852(1)$, $\text{Te}(1) - \text{Cs}(2)\#8 = 3.848(1)$, $\text{Te}(1) - \text{Pb}(1) - \text{Te}(1)\#1 = 105.16(2)$;
 Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: $\#1 = -y+1, x-y, z$; $\#2 = -x+y+1, -x+1, z$;
 $\#6 = -y+1.33, x-y+0.67, z-0.33$; $\#7 = -x+y+0.33, -x+0.67, z-0.33$; $\#8 = x+0.33, y-0.33, z-0.33$.

Die vier Ladungen des trigonal pyramidal gebauten $[\text{PbTe}_3]^{4-}$ -Anions verteilen sich formal auf die vier Atome. Die Pb–Te-Bindungslängen betragen $2.9997(7) \text{ \AA}$ und stimmen gut mit denen im Ammoniakat $\text{K}_4\text{PbTe}_3 \cdot 12\text{NH}_3$ ($3.0006(6) \text{ \AA}$) ^[73] überein. Das Telluridoplumbat verfügt über fünfzehn Kontakte zu sieben Cäsiumionen, wobei ein Kation η^3 -artig und sechs weitere η^2 -artig gebunden sind. Beide symmetrieunabhängigen Cäsiumionen sind an der Koordination beteiligt. Das η^3 -artig gebundene Cs^+ -Ion sitzt unterhalb der Dreiecksfläche, die von den Telluratomen des Anions aufgespannt wird. Von den sechs umgebenden $\text{Cs}(2)$ -Ionen

überbrücken drei davon je zwei Telluratome, und die drei anderen je ein Tellur- und das Bleiatom.

Neben diesen Wechselwirkungen sind die Cäsiumkationen an Ammoniakmoleküle gebunden.

Abb. 16 zeigt die Koordinationssphären der beiden symmetrieunabhängigen Kationen.

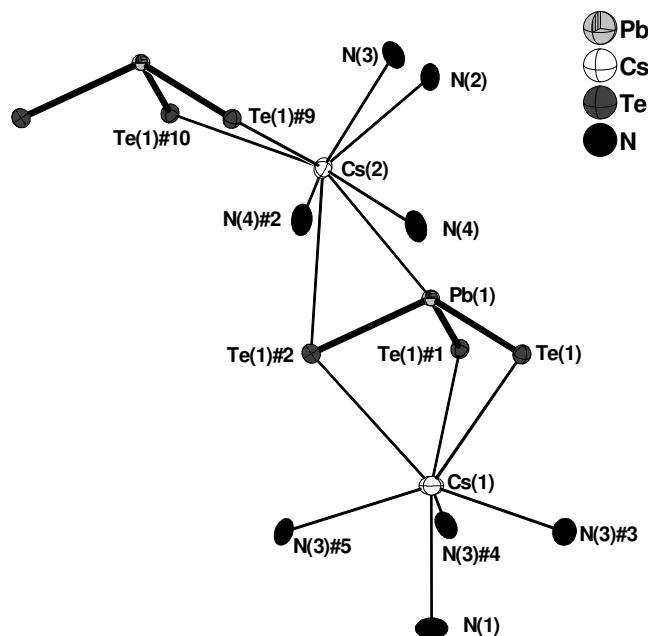


Abb. 16: Koordinative Umgebung der Cs^+ -Ionen in $\text{Cs}_4\text{PbTe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Abstände [\AA]: $\text{Cs}(1) - \text{Te}(1) = 4.021(1)$, $\text{Cs}(1) - \text{N}(1) = 3.15(2)$, $\text{Cs}(1) - \text{N}(3)\#3 = 3.71(1)$, $\text{Cs}(2) - \text{Pb}(1) = 3.9282(8)$, $\text{Cs}(2) - \text{Te}(1)\#2 = 4.128(1)$, $\text{Cs}(2) - \text{Te}(1)\#9 = 3.848(1)$, $\text{Cs}(2) - \text{Te}(1)\#10 = 3.852(1)$, $\text{Cs}(2) - \text{N}(2) = 3.289(9)$, $\text{Cs}(2) - \text{N}(3) = 3.56(1)$, $\text{Cs}(2) - \text{N}(4) = 3.295(9)$, $\text{Cs}(2) - \text{N}(4)\#2 = 3.453(9)$; Symmetrioperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #2 = $-x+y+1, -x+1, z$; #3 = $-x+y+0.67, -x+0.33, z-0.67$; #4 = $x+0.67, y+0.33, z-0.67$; #5 = $-y+0.67, x-y+0.33, z-0.67$; #9 = $x-0.33, y+0.33, z+0.33$; #10 = $-y+0.67, x-y+0.33, z+0.33$;

H-Atome wurden aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen.

$\text{Cs}(1)$ wird neben den Telluratomen des Anions von vier Ammoniakmolekülen mit Cs–N-Abständen von 3.15(2) und 3.71(1) \AA koordiniert. An $\text{Cs}(2)$ sind ebenfalls vier Solvatmoleküle (Abstände: 3.289(9) bis 3.56(1) \AA) über Ion-Dipol-Wechselwirkungen gebunden, wobei das Kation zusätzlich zwei Tritelluridoplumbatanionen verbrückt.

Die angeführten Wechselwirkungen führen zu einer dreidimensionalen Vernetzung von Anionen, Kationen und Ammoniakmolekülen.

In Abb. 17 sind zunächst Strukturausschnitte des ionischen Netzwerks aus Cs^+ und $[\text{PbTe}_3]^{4-}$ in $\text{Cs}_4\text{PbTe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ in zwei verschiedenen Blickrichtungen dargestellt, während Abb. 18 zusätzlich die eingelagerten Ammoniakmoleküle zeigt. Dabei wurden allerdings die Kontakte zu diesen aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen.

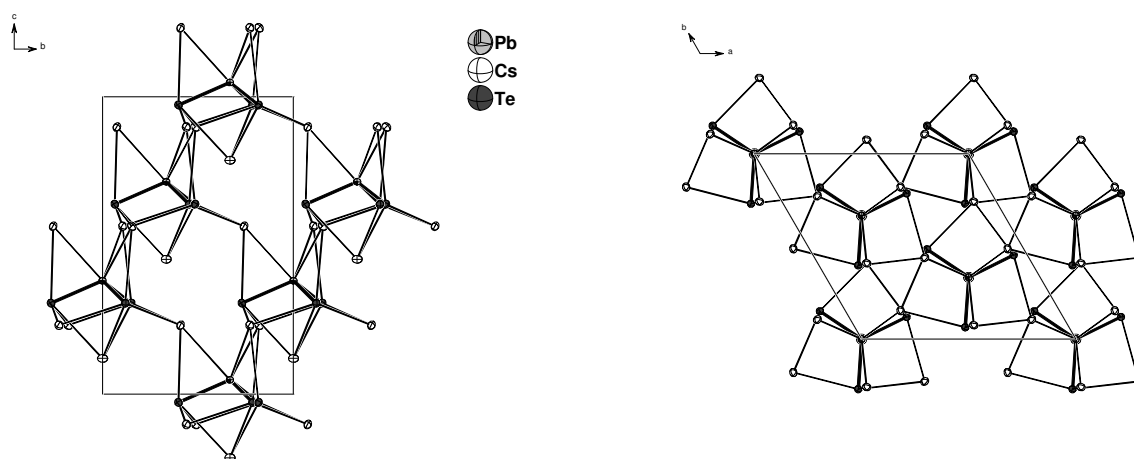


Abb. 17: Ausschnitt aus dem dreidimensionalen ${}^3_{\infty}[\text{Cs}_4\text{PbTe}_3]$ - Kationen-Anionen-Netzwerk in Blickrichtung a (links) und c (rechts);

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

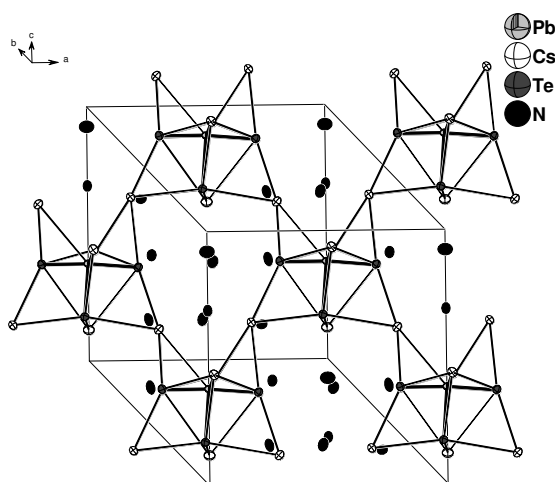


Abb. 18: Ausschnitt aus der Verbindung $\text{Cs}_4\text{PbTe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Sowohl die Wechselwirkungen zwischen Ammoniak und Cäsiumkationen als auch die Wasserstoffatome wurden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht eingezeichnet.

3.2.7 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{Pb}(\text{TePh})_3] \cdot 2\text{NH}_3$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Für die Synthese des Ammoniakats wurden 0.450 g (1.955 mmol) der binären Phase NaPb, 0.200g (0.489 mmol) Ph_2Te_2 und 0.129 g (0.489 mmol) 18-Krone-6 eingewogen und anschließend ca. 30 ml Ammoniak aufkondensiert. Aus der orangebraunen Reaktionslösung konnten nach ca. drei Monaten Lagerzeit orange Kristalle der Titelverbindung isoliert und röntgenographisch untersucht werden.

Die Lösung der Struktur des Ammoniakats $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{Pb}(\text{TePh})_3] \cdot 2\text{NH}_3$ erfolgte unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurde der Datensatz numerisch unter Verwendung der Programme X-RED/ X-SHAPE ^[32, 33] absorptionskorrigiert. Die Wasserstoffatome der 18-Krone-6-Moleküle und von einem der Ammoniakmoleküle (N(2)) wurden mit geeigneten Reitermodellen (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome des zweiten freien Ammoniakmoleküls konnten durch Differenzfouriersynthese ermittelt und isotrop verfeinert werden.

Mit dem Programm PLATON (ADDSYM) ^[34] wurde letztendlich die Symmetrie überprüft und auf das Vorhandensein etwaiger Wasserstoffbrückenbindungen (CALC HBOND) getestet.

Die höchste Restelektronendichte befindet sich weniger als 1 Å vom Bleiatom entfernt.

Tab. 7 stellt die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{Pb}(\text{TePh})_3] \cdot 2\text{NH}_3$ zusammen.

Summenformel	NaPbTe ₃ O ₆ C ₃₀ N ₂ H ₄₅
molare Masse / g·mol ⁻¹	1142.66
Kristallgröße/ mm	0.04 x 0.04 x 0.04
Kristallfarbe	orange
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zellparameter	
<i>a</i> / Å	17.494(4)
<i>b</i> / Å	10.630(4)
<i>c</i> / Å	21.900(4)
α / °	90
β / °	99.73(3)
γ / °	90
Volumen/ Å ³	4014(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte/ g·cm ⁻³	1.891
Absorptionskorrektur	X-RED/ X-SHAPE [32, 33]
Absorptionskoeffizient/ mm ⁻¹	6.388
<i>F</i> (000)	2144
Detektorabstand/ mm	60
Belichtungszeit/ min	6
ϕ - Inkrement/ °	0.8
θ - Bereich/ °	2.25 – 28.03
Vollständigkeit gegenüber θ / %	99.3
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	68763/ 9656
<i>R</i> _{int}	0.0477
Parameters/ Restraints	416/ 0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)), <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0263, 0.0614
<i>R</i> ₁ (alle Daten), <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0353, 0.0631
GooF ²	0.942
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	1.869/ -0.523

Tab. 7: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von [Na(18-Krone-6)][Pb(TePh)₃] · 2NH₃.

Strukturbeschreibung

Mit Ausnahme der Natriumionen sitzen alle Atome der Verbindung auf allgemeinen Lagen ($4e$). Die Kationen der asymmetrischen Einheit besetzen spezielle Lagen ($2a$) und ($2b$) der Raumgruppe $P 2_1/c$. So ergibt sich für die Summenformel ein Natriumion trotz zwei symmetrieunabhängiger Ionen in der asymmetrischen Einheit.

Die Verbindung $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{Pb}(\text{TePh})_3] \cdot 2\text{NH}_3$ setzt sich aus isoliert vorliegenden Tris(phenyltellurido)monoplumbationen und $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplexen zusammen. Abb. 19 zeigt ein $[\text{Pb}(\text{TePh})_3]^-$ -Ion mit allen relevanten Bindungslängen und -winkeln in der Bildunterschrift.

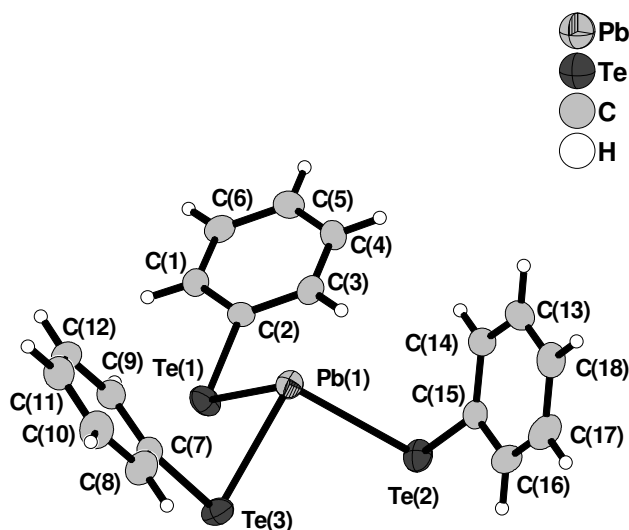


Abb. 19: $[\text{Pb}(\text{TePh})_3]^-$ Anion der Verbindung $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{Pb}(\text{TePh})_3] \cdot 2\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $\text{Pb}(1) - \text{Te}(1) = 2.9384(5)$, $\text{Pb}(1) - \text{Te}(2) = 2.9454(8)$, $\text{Pb}(1) - \text{Te}(3) = 2.9468(5)$, $\text{Te}(1) - \text{C}(2) = 2.139(4)$, $\text{Te}(2) - \text{C}(15) = 2.137(4)$, $\text{Te}(3) - \text{C}(7) = 2.136(4)$, $\text{C} - \text{C}(\text{innerhalb der Phenylsubstituenten}) = 1.381(7) - 1.407(5)$, $\text{Te}(1) - \text{Pb}(1) - \text{Te}(2) = 98.19(2)$; $\text{Te}(1) - \text{Pb}(1) - \text{Te}(3) = 86.24(2)$; $\text{Te}(2) - \text{Pb}(1) - \text{Te}(3) = 96.44(2)$, $\text{Pb}(1) - \text{Te}(1) - \text{C}(2) = 101.4(1)$; $\text{Pb}(1) - \text{Te}(2) - \text{C}(15) = 90.34(9)$; $\text{Pb}(1) - \text{Te}(3) - \text{C}(7) = 91.6(1)$.

Innerhalb des Anions nimmt das Bleiatom die apikale Position der verzerrten trigonalen Pyramide aus Blei- und Telluratomen ein und ist formal einfach negativ geladen. Dieser Aufbau mit Te-Pb-Te -Winkel nahe 90° weist auf einen hohen p-Orbitalanteil an der Chalkogen-Blei-Bindung hin. Die Telluratome sind zusätzlich zum Bleiatom noch an

Phenylsubstituenten gebunden, wobei die Pb–Te–C-Winkel Werte nahe 90° aufweisen. Die Phenylringe befinden sich oberhalb der von den Telluratomen aufgespannten Dreiecksfläche. Sie ordnen sich verkippt bezüglich der Ebenen an, die durch die jeweiligen Phenylmittelpunkte, die Telluratome und das Bleiatom definiert werden können. Ein entsprechender Aufbau findet sich im Selenanalogon der Verbindung $[(\text{Ph})_4\text{As}][\text{Pb}(\text{SePh})_3]$ [70].

Die Pb–Te-Abstände im Anion betragen durchschnittlich $2.9435(6)$ Å. Die in den Tritelluridomonoplumbationen in $\text{Cs}_4\text{PbTe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ bzw. $\text{K}_4\text{PbTe}_3 \cdot 12\text{NH}_3$ [72] sind mit $2.9997(7)$ Å bzw. $3.0006(6)$ Å im Vergleich deutlich länger. Als mögliche Ursache kann die erhöhte Ladungsabstoßung in den nicht-phenylierten Spezies angeführt werden. Gegenüber den Bindungslängen der $[\text{Pb}_2\text{Te}_3]^{2-}$ -Anionen in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Pb}_2\text{Te}_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ [10] ($2.954(2)$ bis $3.015(1)$ Å) und $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Pb}_2\text{Te}_3]$ [8] ($2.953(2)$ Å), an denen ebenfalls zweibindige Telluratome beteiligt sind, lässt sich eine Verkürzung feststellen, da die beteiligten Telluratome im phenylierten Telluridoplumbat lediglich an ein formal negativ geladenes Bleiatom binden. Der kürzeste Pb–Pb-Abstand zweier Anionen beträgt 9.66 Å.

Wie bereits erwähnt treten in der Verbindung voluminöse $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplexe auf, in denen die Natriumionen achtfach von je einem Kronenethermolekül und zwei Ammoniakmolekülen koordiniert vorliegen. Die Umgebungen beider symmetrieunabhängigen Kationen der Verbindung $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{Pb}(\text{TePh})_3] \cdot 2\text{NH}_3$ sind in Abb. 20 gezeigt. Dazugehörige Abstände können der Bildunterschrift entnommen werden.

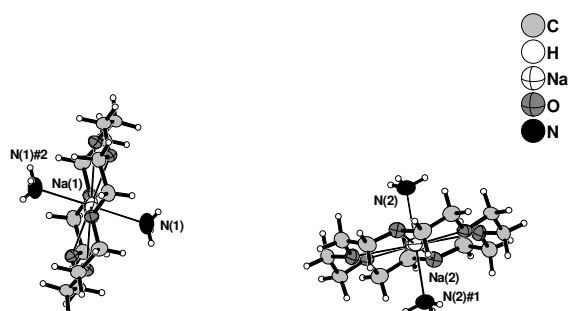


Abb. 20: Symmetrieunabhängige $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplexe der Verbindung $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{Pb}(\text{TePh})_3] \cdot 2\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: $\text{Na}(1) - \text{O} = 2.785(3) - 2.790(3)$, $\text{Na}(1) - \text{N}(1) = 2.412(5)$, $\text{Na}(2) - \text{O} = 2.767(3) - 2.839(3)$, $\text{Na}(2) - \text{N}(2) = 2.385(4)$.

Bei Betrachtung der Packung der anionischen und kationischen Komponenten in der Struktur fällt auf, dass sich die $[\text{Pb}(\text{TePh})_3]^-$ -Anionen parallel zur kristallographischen a -Achse derart anordnen, dass Hohlräume entlang a resultieren, in denen die Kationenkomplexe eingelagert sind. Darüber hinaus zeigt sich für die Kationen in c -Richtung die Stapelfolge ABAB, und die Bleiatome der Anionen befinden sich in den entstehenden Oktaederlücken, gemäß einer verzerrten NaCl-Struktur. Abb. 21 zeigt einen Strukturausschnitt in Blickrichtung a .

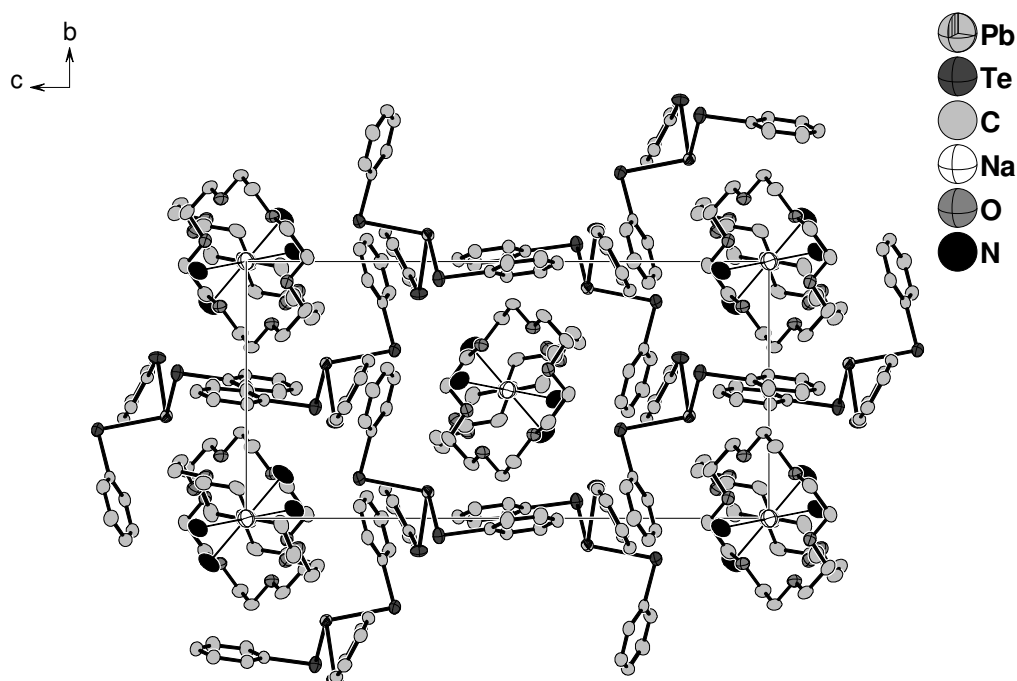


Abb. 21: Strukturausschnitt der Verbindung $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{Pb}(\text{TePh})_3] \cdot 2\text{NH}_3$ in Projektion auf die bc -Ebene;

H-Atome wurden aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.2.8 Darstellung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbSe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ^[19]

Die Verbindung konnte bereits von J. Aschenbrenner während seiner Dissertation dargestellt und charakterisiert werden. Dabei wurde PbSe mit zehnfachem Überschuss an Li in flüssigem Ammoniak umgesetzt.

In dieser Arbeit konnte das Ammoniakat aus einem grünlich gefärbten Ansatz aus äquimolaren Mengen PbSe und Li in flüssigem Ammoniak isoliert werden. Darüber hinaus kristallisierte die Verbindung als orange Kristalle nach ca. sechs Wochen Lagerzeit aus einer orangen Reaktionslösung, für die 1.500 g (1.594 mmol) PbBi_2Se_4 (nominelle Zusammensetzung) und 0.011 g (1.585 mmol) Li eingewogen und ca. 30 ml flüssiges Ammoniak aufkondensiert wurden.

Anmerkung:

Die Verbindung enthält ein Dihydrogenamidodiselenidomonoplumbation, das sich von dem bekannten $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anion durch Substitution eines Selenatoms durch eine Amidgruppe ableiten lässt. Es liegt in der Verbindung als Teil des anionischen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_3\text{PbSe}_2\text{NH}_2]^{2-}$ -Komplexes vor.

3.2.9 Darstellung und Charakterisierung von [Li(NH₃)₄]LiPbSe(NH₂)₂ · 2NH₃

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Es wurden 0.635 g (2.221 mmol) der binären Phase PbSe, 0.008 g (1.110 mmol) Li und 0.094 g (1.110 mmol) Rb eingewogen und darauf ca. 30 ml Ammoniak kondensiert. Nach einer Lagerzeit des Ansatzes von ca. 5 Monaten hatte sich die Lösung von blau nach hellgrün verfärbt und das Ammoniakat [Li(NH₃)₄]LiPbSe(NH₂)₂ · 2NH₃ konnte in Form von dunkelroten Kristallen isoliert werden. Daneben enthielt der Ansatz noch Kristalle von Rb₄PbSe₃ · 2NH₃. Darüber hinaus wurde aus der Reaktionslösung nach zweieinhalbjähriger Lagerung bei –38 °C Kristalle von [Li(NH₃)₄]Rb₃PbSe₃ · 2NH₃ isoliert.

Die Lösung der Struktur der Verbindung [Li(NH₃)₄]LiPbSe(NH₂)₂ · 2NH₃ gelang unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe *P* 2₁. Nach Freigabe der anisotropen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme von Li(2), das mit einem Restraintbefehl (ISOR) verfeinert wurde, folgte eine empirische Absorptionskorrektur des Datensatzes unter Verwendung des Programms PLATON (DELrefABS) ^[34]. Die Wasserstoffatome der an Lithium gebundenen Ammoniakmoleküle sowie der Dihydrogenamidsubstituenten wurden mittels geeigneter Reitermodelle (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Es wurde zwar versucht die Wasserstoffatome der Dihydrogenamidsubstituenten durch Differenzfouriersynthese zu ermitteln, allerdings blieb dies höchstwahrscheinlich aufgrund der nahegelegenen Schweratome erfolglos.

Am Ende der Verfeinerung wurde mittels PLATON (ADDSYM) ^[34] die Symmetrie überprüft und auf mögliche Wasserstoffbrückenbindungen (CALC HBOND) hin getestet.

Tab. 8 fasst die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von [Li(NH₃)₄]LiPbSe(NH₂)₂ · 2NH₃ zusammen.

Summenformel	$\text{Li}_2\text{PbSeN}_8\text{H}_{22}$
molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	434.29
Kristallgröße/ mm	0.2 x 0.1 x 0.04
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1$
Zellparameter	
$a/\text{\AA}$	8.205(2)
$b/\text{\AA}$	9.261(2)
$c/\text{\AA}$	9.101(2)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90.94(3)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ \AA^3	691.4(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Dichte/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.086
Absorptionskorrektur	DELrefABS ^[34]
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	14.805
$F(000)$	400
Detektorabstand/ mm	60
Belichtungszeit/ min	4
φ - Inkrement/ $^\circ$	1
θ - Bereich/ $^\circ$	2.24 – 27.89
Vollständigkeit gegenüber θ / %	98.5
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	4797/ 3235
R_{int}	0.0847
Parameters/ Restraints	112/ 1
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0320, 0.0927
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.0366, 0.1148
GooF ²	1.208
Restelektronendichte/ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.375/ –2.241
Flack Parameter	-0.04(2)

Tab. 8: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{LiPbSe}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit entspricht einer Formeleinheit $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{LiPbSe}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ der Verbindung und ist in der Elementarzelle zweimal enthalten. Alle Atome liegen auf allgemeinen Lagen ($2a$) der Raumgruppe $P 2_1$.

In Abb. 22 ist die asymmetrische Einheit dargestellt und illustriert sowohl die anionische Komponente des Ammoniakats $[\text{Li}(\text{NH}_3)_2\text{PbSe}(\text{NH}_2)_2]^-$ sowie einen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplex als Gegenion. Alle relevanten Wechselwirkungen mit Ausnahme der Wasserstoffbrückenbindungen, die separat diskutiert werden, sind ebenfalls gezeigt. Der Bildunterschrift können ausgewählte Abstände und Winkel entnommen werden.

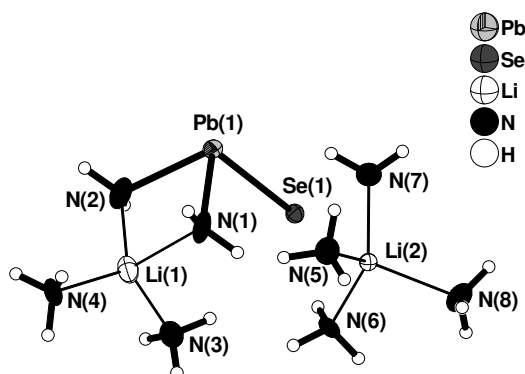


Abb. 22: Asymmetrische Einheit der Verbindungen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{LiPbSe}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]:

$\text{Pb}(1) - \text{Se}(1) = 2.685(1)$, $\text{Pb}(1) - \text{N}(1) = 2.29(1)$, $\text{Pb}(1) - \text{N}(2) = 2.30(1)$, $\text{Li}(1) - \text{N}(1) = 2.11(2)$, $\text{Li}(1) - \text{N}(2) = 2.09(2)$, $\text{Li}(1) - \text{N}(3) = 2.13(3)$, $\text{Li}(1) - \text{N}(4) = 2.08(2)$, $\text{Li}(2) - \text{N}(5) = 2.08(2)$, $\text{Li}(2) - \text{N}(6) = 2.07(2)$, $\text{Li}(2) - \text{N}(7) = 2.02(2)$, $\text{Li}(2) - \text{N}(8) = 2.08(2)$, $\text{Se}(1) - \text{Pb}(1) - \text{N}(1) = 96.4(2)$, $\text{Se}(1) - \text{Pb}(1) - \text{N}(2) = 96.4(2)$, $\text{N}(1) - \text{Pb}(1) - \text{N}(2) = 84.0(4)$.

Das anionische $[\text{Li}(\text{NH}_3)_2\text{PbSe}(\text{NH}_2)_2]^-$ -Fragment wird aus einem Bis(dihydrogenamido)monoselenidomonoplumbation, einem Lithiumkation und zwei Ammoniakmolekülen aufgebaut.

Das $[\text{PbSe}(\text{NH}_2)_2]^{2-}$ -Anion kann als Substitutionsprodukt eines Triselenidomonoplumbatanions aufgefasst werden, in dem zwei Selenatome durch Dihydrogenamidgruppen ersetzt sind. Es ist verzerrt trigonal pyramidal aufgebaut, wobei das Bleiatom die apikale Position einnimmt. Die Ladungen verteilen sich formal auf das Blei- und

das Selenatom. Der Pb–Se-Abstand im Anion ist mit 2.685(1) Å kürzer als die kürzesten in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ (2.744(2) Å) und in $\text{Rb}_4\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ (2.750(1) Å) ^[73]. Begründung findet dies in der erniedrigten Ladungsdichte der substituierten gegenüber den reinen Triselenidoplumbaten und der damit verbundenen geringeren Ladungsabstoßung. Die Pb–N-Abstände von 2.29(1) bzw. 2.30(1) Å sind im Einklang mit dem entsprechenden Wert in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbSe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ (2.35(1) Å) ^[19]. Der N–Pb–N-Winkel ist mit 84.0(4)° kleiner als die Se–Pb–N-Winkel mit 96.4(2)°. Grundsätzlich zeigen die Winkel nahe 90° die zu erwartende hohe p-Orbital-Beteiligung an den Bindungen zum Bleiatom.

Über die Stickstoffatome der Amidgruppen ist das Bis(dihydrogenamido)monoselenidomonoplumbat an ein Lithiumkation mit Abständen von 2.11(2) und 2.09(2) Å gebunden. Darüber hinaus binden zwei Ammoniakmoleküle an dieses Alkalimetallkation, wodurch sich annähernd die für Lithiumkationen typische tetraedrische Umgebung ergibt. Der resultierende einfach negativ geladene $[\text{Li}(\text{NH}_3)_2\text{PbSe}(\text{NH}_2)_2]^-$ -Komplex liegt in der Struktur isoliert vor. Als Gegenionen treten die in Lithiumammoniakaten dominierenden $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplexe auf.

Bezüglich schwacher Wechselwirkungen konnten eine N...H–N- und sieben Se...H–N-Brückenbindungen aufgefunden werden, die in Abb. 23 eingezeichnet sind. Die dafür wichtigen Abstände und Winkel sind in Tab. 9 aufgeführt.

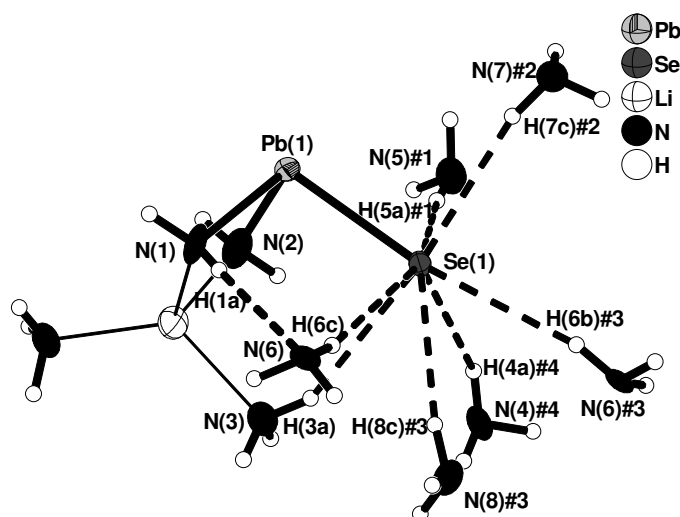


Abb. 23: Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{LiPbSe}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrioperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = x, y–1, z; #2 = –x+1, y–0.5, –z; #3 = –x+2, y–0.5, –z; #4 = –x+2, y–0.5, 1–z.

D – H...A	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	∠(D – H...A) [°]
N(3) – H(3a) ...Se(1)	2.85(4)	3.67(5)	150.41(1)
N(4)#4 – H(4a)#4...Se(1)	2.952(9)	3.77(1)	149.73(1)
N(5)#1 – H(5a)#1...Se(1)	2.812(9)	3.71(1)	169.20(1)
N(6) – H(6c) ...Se(1)	2.947(3)	3.835(3)	165.63(1)
N(6)#3 – H(6b)#3...Se(1)	2.88(4)	3.77(5)	167.31(1)
N(7)#2 – H(7c)#2...Se(1)	2.82(3)	3.71(5)	166.36(1)
N(8)#3 – H(8c)#3...Se(1)	2.81(1)	3.71(2)	170.70(1)
N(1) – H(1a) ...N(6)	2.50(3)	3.40(4)	166.02(1)

Tab. 9: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in den Verbindungen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{LiPbSe}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien von Selen und Wasserstoff (3.1 Å) lässt sich eine Abstandsverkürzung der Se...H-Brückenbindungen von 5 bis 9 % feststellen. Der Akzeptor...H-Abstand von 2.50(3) Å bei der N–H...N-Brückenbindung ist um 9 % gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien von N und H verkürzt. Die Winkel nahe 180° bekräftigen die Vermutung auf vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen.

Zur Vollständigkeit der Strukturbeschreibung ist in Abb. 24 ein Ausschnitt aus $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{LiPbSe}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ gezeigt, der die Elementarzelle in Projektion auf die *ab*-Ebene wiedergibt.

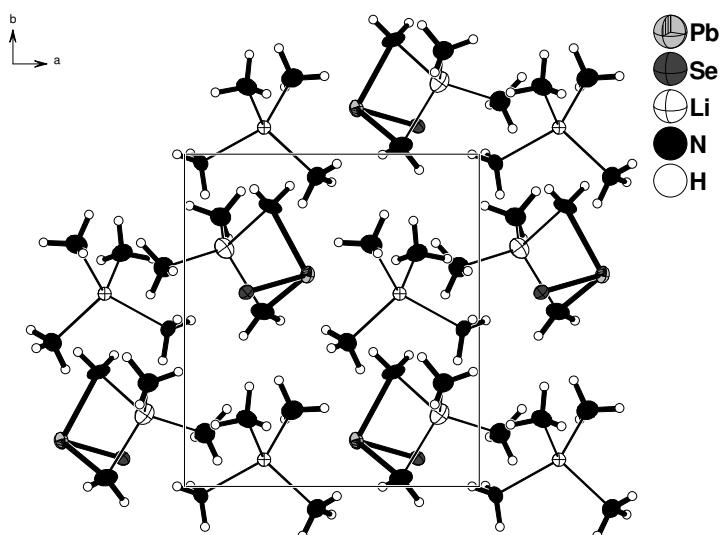


Abb. 24: Strukturausschnitt der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{LiPbSe}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ in Blickrichtung *c*; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.2.10 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Es wurden 1.000 g (2.987 mmol) der binären Phase PbTe, 0.021 g (3.025 mmol) Li und 0.789 g (2.985 mmol) 18-Krone-6 eingewogen und darauf anschließend ca. 30 ml Ammoniak kondensiert. Nach einer Lagerzeit des Ansatzes von ca. vier Wochen konnten dunkelrote Kristalle von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ isoliert und röntgenographisch vermessen werden. Nach einer weiteren Lagerung von über zwei Jahren konnten schwarze Kristalle von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ charakterisiert werden.

Das Ammoniakat $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ kristallisiert auch aus einer Reaktionslösung aus 1.000 g (2.987 mmol) PbTe, 0.010 g (1.441 mmol), 0.263 g (1.492 mmol) und ca. 30 ml Ammoniak nach einer Lagerzeit von ca. drei Monaten aus.

Die Strukturen der Verbindungen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ wurden unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst. Nach anisotroper Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome folgte jeweils eine empirische Absorptionskorrektur des Datensatzes unter Verwendung des Programms PLATON (DELrefABS) ^[34]. Die Wasserstoffatome der an Lithium gebundenen Ammoniakmoleküle, des Amidsubstituenten und eines freien Ammoniakmoleküls konnten in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ durch Differenzfouriersynthese ermittelt und teilweise frei, teilweise unter Festhalten der isotropen Auslenkungsparameter, verfeinert werden. Die Wasserstoffatome des zweiten freien Ammoniakmoleküls in dieser Verbindung konnten nicht gefunden werden. Die H-Atome der an Lithium gebundenen Ammoniakmoleküle sowie des Dihydrogenamidsubstituenten der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ wurden mittels geeigneter Reitermodelle (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der freien Ammoniakmoleküle konnten trotz intensiver Suche nicht lokalisiert werden. Die Summenformeln und die Molaren Massen der Verbindungen wurden dementsprechend angepasst. Am Ende der Verfeinerungen wurden mittels PLATON (ADDSYM) ^[34] die Symmetrien überprüft und auf Vorhandensein etwaiger Wasserstoffbrückenbindungen (CALC HBOND) getestet. In Tab. 10 sind die kristallographischen Daten zu den Strukturbestimmungen von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ aufgelistet.

Summenformel	$\text{Li}_3\text{PbTe}_2\text{N}_{14}\text{H}_{41}$	$\text{Li}_3\text{PbTe}_2\text{N}_{15}\text{H}_{44}$
molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	720.67	723.694
Kristallgröße/ mm	0.1 x 0.1 x 0.1	0.2 x 0.2 x 0.2
Kristallfarbe	schwarz	dunkelrot
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Zellparameter		
$a/\text{\AA}$	9.057(2)	9.337(2)
$b/\text{\AA}$	9.573(2)	9.497(2)
$c/\text{\AA}$	15.497(3)	15.562(3)
$\alpha/^\circ$	104.49(3)	90.98(3)
$\beta/^\circ$	106.42(3)	102.47(3)
$\gamma/^\circ$	90.28(3)	96.33(3)
Volumen/ \AA^3	1243.6(4)	1337.9(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2	2
Dichte/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.917	1.809
Absorptionskorrektur	DELrefABS ^[34]	DELrefABS ^[34]
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	9.091	8.452
$F(000)$	662	670
Detektorabstand/ mm	70	60
Belichtungszeit/ min	3	2.5
ϕ - Inkrement/ $^\circ$	1	1
θ - Bereich/ $^\circ$	2.20 – 25.02	2.86 – 25.68
Vollständigkeit gegenüber θ / %	94.2	93.2
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	11085/ 4162	14560/ 4740
R_{int}	0.0409	0.0567
Parameters/ Restraints	327/ 0	203/ 0
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0202, 0.0357	0.0453, 0.1166
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.0306, 0.0368	0.0509, 0.1188
GooF ²	0.839	1.192
Restelektronendichte/ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.527/ –0.655	2.313/ –1.900

Tab. 10: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$.

Strukturbeschreibung

Die beiden Titelverbindungen unterscheiden sich lediglich in der Anzahl ihrer freien Ammoniakmoleküle und werden deshalb gemeinsam diskutiert. Das Ammoniakat $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ kristallisiert isostrukturell zu dem von J. Aschenbrenner charakterisierten $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbSe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ^[19].

Die asymmetrischen Einheiten der Verbindungen entsprechen in beiden Fällen den Summenformeln und sind in der Elementarzelle zweimal enthalten. Sie setzen sich jeweils aus zwei $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Kationenkomplexen, einer anionischen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_3\text{PbTe}_2\text{NH}_2]^{2-}$ -Komponente sowie zwei bzw. drei Ammoniakmolekülen zusammen. Abb. 25 zeigt vergleichend die asymmetrischen Einheiten der Verbindungen mit den gefundenen Wechselwirkungen. In der Bildunterschrift sind die Atomabstände und Bindungswinkel aufgereiht.

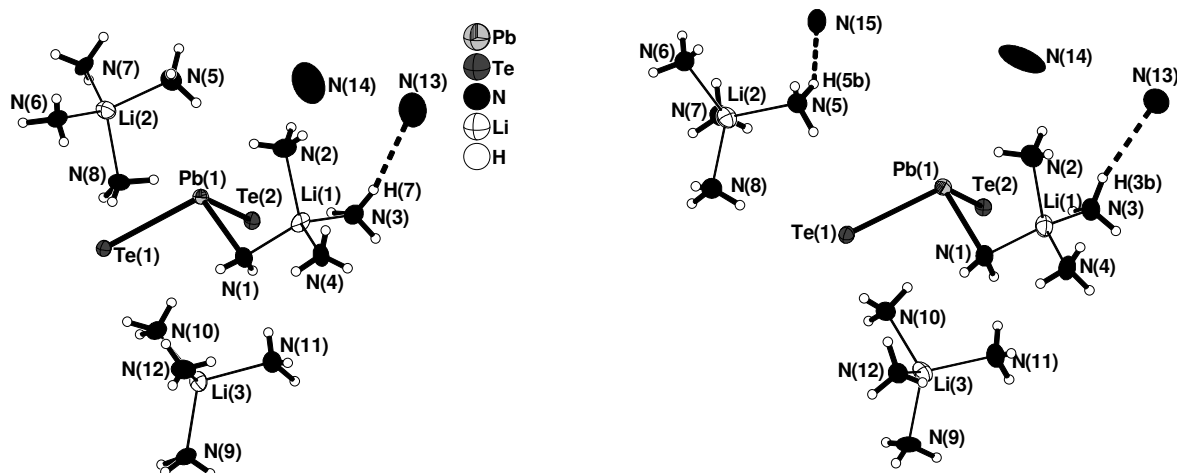


Abb. 25: Asymmetrische Einheiten der Verbindungen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ (links) und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ (rechts);

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]:

Pb(1) – Te(1) = 2.9553(8)/ 2.947(1), Pb(1) – Te(2) = 2.915(1)/ 2.927(1), Pb(1) – N(1) = 2.321(5)/ 2.359(9),
 Li(1) – N(1) = 2.005(9)/ 2.05(1), Li(1) – N(2) = 2.11(1)/ 2.14(2), Li(1) – N(3) = 2.09(1)/ 2.14(2), Li(1) – N(4) =
 2.104(9)/ 2.11(2), Li(2) – N(5) = 2.09(1)/ 2.09(2), Li(2) – N(6) = 2.07(1)/ 2.06(2), Li(2) – N(7) = 2.04(1)/
 2.06(2), Li(2) – N(8) = 2.10(1)/ 2.07(2), Li(3) – N(9) = 2.06(1)/ 2.13(2), Li(3) – N(10) = 2.07(1)/ 2.11(2), Li(3)
 – N(11) = 2.074(9)/ 2.06(2), Li(3) – N(12) = 2.03(1)/ 2.10(1), Te(1) – Pb(1) – Te(2) = 110.50(3)/ 109.63(4),
 Te(1) – Pb(1) – N(1) = 94.8(1)/ 92.4(2), Te(2) – Pb(1) – N(1) = 92.0(2)/ 90.6(2).

Die $[\text{Li}(\text{NH}_3)_3\text{PbTe}_2\text{NH}_2]^{2-}$ -Teilfragmente können formal in je ein Dihydrogenamidotelluridomonoplumbat, ein Lithiumkation und drei Ammoniakmoleküle zerlegt werden. Die $[\text{PbTe}_2\text{NH}_2]^{3-}$ -Anionen sind dabei stark verzerrt trigonal pyramidal aufgebaut, wobei die Bleiatome die apikalen Positionen besetzen. Die Ladungen verteilen sich formal auf die Blei- und Telluratome. Die intramolekularen Pb–Te-Bindungslängen sind mit Werten von 2.915(1) bis 2.9553(8) Å kürzer als die entsprechenden in $\text{Cs}_4\text{PbTe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ (2.9997(7) Å) bzw. in $\text{K}_4\text{PbTe}_3 \cdot 12\text{NH}_3$ (3.0006(6) Å) ^[72]. Die aus der kleineren Ladungsdichte der Amidotellurido- gegenüber den Tritelluridoplumbaten resultierende geringe Abstoßung der Ladungen kann als Argument hierfür dienen. Die Pb–N-Bindungslängen von 2.321(5) bzw. 2.359(9) Å fügen sich gut in die Reihe bereits bekannter Amidochalkogenidoplumbate in Ammoniakaten ein (vgl. Abschnitt 3.2.9). Die Te–Pb–Te-Winkel zeigen mit 110.50(3) bzw. 109.63(4)° deutlich größere Werte als die Te–Pb–N-Winkel mit 94.8(1) und 92.0(2) bzw. 92.4(2) und 90.6(2)°.

Zusätzlich zum Bleiatom ist die jeweilige Dihydrogenamidgruppe noch an ein Lithiumion gebunden, dessen Koordinationssphäre durch drei Ammoniakmoleküle abgesättigt ist. Die ermittelten Li–N-Abstände zu den Amidgruppen sind mit 2.005(9) bzw. 2.05(1) Å kürzer als die kürzesten Li–N-Abstände zu den vorhandenen Ammoniakmolekülen.

Als Gegenionen zur zweifach negativen Ladung der anionischen Komponenten dienen jeweils zwei Lithiumtetraamminkomplexe.

In den Ammoniakaten $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ konnten N–H...N-Brückenbindung zwischen den H-Atomen der an Lithium gebundenen Ammoniakmoleküle und den Stickstoffatomen freier Ammoniakmoleküle ausgemacht werden. Diese sind in Abb. 25 eingezeichnet. In Tab. 11 finden sich die relevanten Atomabstände und Bindungswinkel zusammengestellt.

D – H...A	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	∠(D – H...A) [°]
N(3) – H(7)...N(13)	2.467	3.281	158.7
N(3) – H(3b)...N(13)	2.550	3.442	166.6
N(5) – H(5b)...N(15)	2.543	3.374	151.9

Tab. 11: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in den Verbindungen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$.

Gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien von Proton und Akzeptor (2.75 Å) sind die Wasserstoffbrückenbindungs-längen mit 2.467, 2.550 und 2.543 Å um ca. 10, 7 und 8 % verkürzt.

In Abb. 26 sind zur Vollständigkeit der Strukturbeschreibung die Elementarzellen der Verbindungen gegenübergestellt.

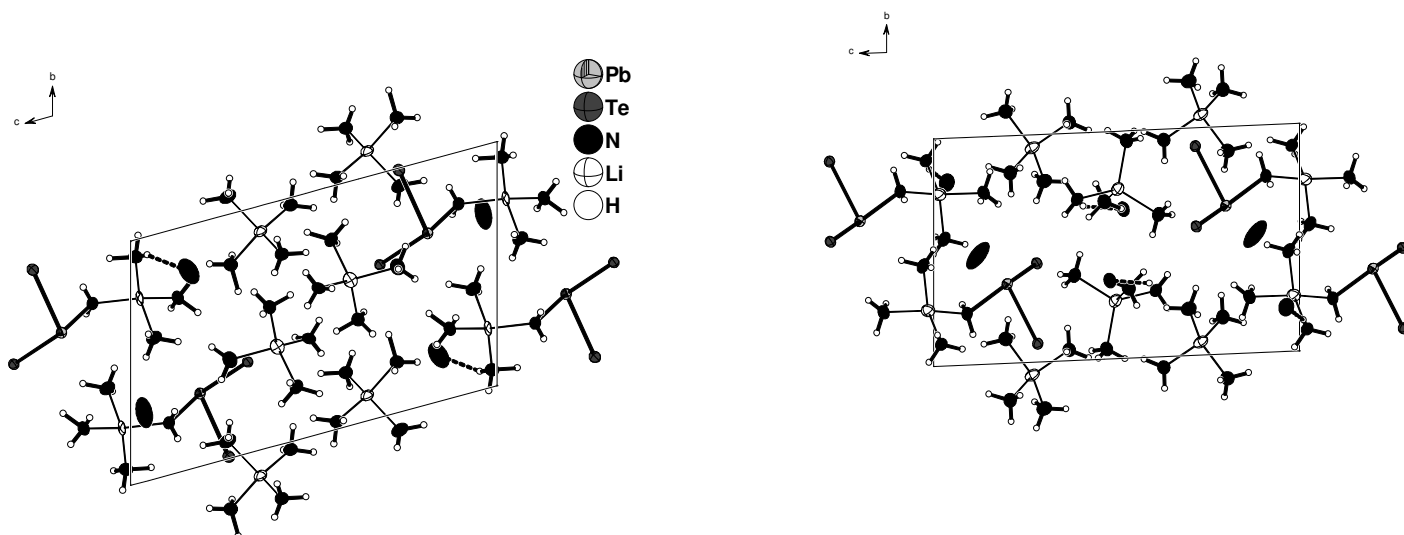


Abb. 26: Elementarzellen der Verbindungen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ in Blickrichtung a ;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.2.11 Darstellung und Charakterisierung von [Rb(18-Krone-6)]₂RbPbTe₂OH · 3.5NH₃

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Das Ammoniakat [Rb(18-Krone-6)]₂RbPbTe₂OH · 3.5NH₃ konnte in Form roter Kristalle neben den Verbindungen [Rb(18-Krone-6)]₂Pb₂Te₃ · 3NH₃ und [Rb(18-Krone-6)]₂Te₂ · 7NH₃ isoliert werden.

Für die Darstellung wurden 1.348 g (4.026 mmol) der binären Phase PbTe, 0.344 g (4.025 mmol) Rb und 1.057 g (3.999 mmol) 18-Krone-6 eingewogen und anschließend ca. 30 ml Ammoniak aufkondensiert. Nach ca. dreijähriger Lagerzeit war es möglich aus der roten Reaktionslösung, nachdem daraus bereits die Verbindungen [Rb(18-Krone-6)]₂Pb₂Te₃ · 3NH₃ und [Rb(18-Krone-6)]₂Te₂ · 7NH₃ erhalten waren, Kristalle von [Rb(18-Krone-6)]₂RbPbTe₂OH · 3.5NH₃ röntgenographisch zu untersuchen. Das Auftreten der Hydroxidgruppe in der Verbindung lässt darauf schließen, dass Umgebungsluft in den Ansatz gelangt war.

Die Lösung der Struktur der Verbindung [Rb(18-Krone-6)]₂RbPbTe₂OH · 3.5NH₃ erfolgte unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe *P* 2₁/*m*. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurde der Datensatz empirisch unter Verwendung des Programms PLATON (DELrefABS) ^[34] absorptionskorrigiert. Die Wasserstoffatome der 18-Krone-6-Moleküle konnten mit geeigneten Reitermodellen (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert werden. Das Wasserstoffatom H(1) der Hydroxidgruppe konnte durch Differenzfouriersynthese ermittelt und unter Festhalten des isotropen Auslenkungsparameters verfeinert werden. Die Wasserstoffatome der freien Ammoniakmoleküle, bis auf N(4), wurden durch Differenzfouriersynthese lokalisiert und mittels Abstandsrestraints (SADI) verfeinert. Die H-Atome eines Ammoniakmoleküls N(4) (halbe Besetzung der spezielle Lage 2*e*) konnte trotz intensiver Suche nicht durch Differenzfouriersynthese gefunden werden. Die Summenformel und die molare Masse wurden daher entsprechend angepasst. Am Ende der Verfeinerung erfolgte eine Symmetrieüberprüfung mittels PLATON (ADDSYM) ^[34], und es wurde auf das Vorhandensein etwaiger Wasserstoffbrückenbindungen (CALC HBOND) hin getestet.

In Tab. 12 sind die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von [Rb(18 Krone 6)]₂RbPbTe₂OH · 3.5NH₃ zusammengestellt.

Summenformel	Rb ₃ PbTe ₂ O ₁₃ C ₂₄ N _{3.5} H _{59.5}
molare Masse / g·mol ⁻¹	1324.05
Kristallgröße/ mm	0.1 x 0.1 x 0.1
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>
Zellparameter	
<i>a</i> / Å	12.355(3)
<i>b</i> / Å	11.795(2)
<i>c</i> / Å	16.447(3)
α °	90
β °	108.94(3)
γ °	90
Volumen/ Å ³	2266.8(8)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Dichte/ g·cm ⁻³	1.938
Absorptionskorrektur	DELrefABS ^[34]
Absorptionskoeffizient/ mm ⁻¹	8.234
<i>F</i> (000)	1255
Detektorabstand/ mm	70
Belichtungszeit/ min	7
φ - Inkrement/ °	1
θ - Bereich/ °	2.17 – 25.94
Vollständigkeit gegenüber θ / %	99.2
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	21975/ 4614
<i>R</i> _{int}	0.0841
Parameters/ Restraints	267/ 3
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)), <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0282, 0.0538
<i>R</i> ₁ (alle Daten), <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0476, 0.0566
GooF ²	0.817
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	0.852/ -0.920

Tab. 12: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von [Rb(18-Krone-6)]₂RbPbTe₂OH · 3.5NH₃.

Strukturbeschreibung

Das Ammoniakat setzt sich aus einem Monohydroxidoditelluridomonoplumbatanion, drei Rubidiumkationen, zwei 18-Krone-6-Moleküle und 3.5 Ammoniakmolekülen zusammen. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten der Verbindung. Die asymmetrische Einheit umfasst ein Bleiatom (spezielle Lage $2e$ der Raumgruppe $P 2_1/m$), ein Telluratom (allgemeine Lage $4f$), drei Rubidiumatome ($2e$ bzw. $2b$), eine Hydroxidgruppe ($2e$), acht Sauerstoffatome ($2e$ bzw. $4f$) und zwölf CH_2 -Gruppen ($4f$) der Kronenethermoleküle, und 3.5 Ammoniakmoleküle (N auf $2e$). Das $[\text{PbTe}_2\text{OH}]^{3-}$ -Anion der Verbindung generiert sich durch Spiegelung von Te(1) an einer durch die Atome Blei, Sauerstoff und Wasserstoff verlaufenden intramolekularen Spiegelebene. Es besitzt somit die Punktgruppensymmetrie C_s und ist mit seiner Rubidiumkoordinationssphäre in Abb. 27 gezeigt. In der Bildunterschrift finden sich wichtige Atomabstände und Bindungswinkel zusammengestellt wieder.

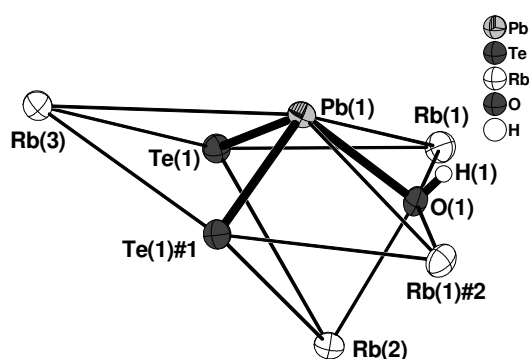


Abb. 27: $[\text{PbTe}_2\text{OH}]^{3-}$ -Anion und dessen Rubidiumkoordinationssphäre der Verbindung

$[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbPbTe}_2\text{OH} \cdot 3.5\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]:
 $\text{Pb}(1) - \text{Te}(1) = 2.9050(6)$, $\text{Pb}(1) - \text{O}(1) = 2.212(5)$, $\text{O}(1) - \text{H}(1) = 0.637(7)$, $\text{Pb}(1) - \text{Rb}(1) = 3.9704(8)$, $\text{Pb}(1) - \text{Rb}(3) = 4.185(1)$, $\text{Te}(1) - \text{Rb}(1) = 3.6240(8)$, $\text{Te}(1) - \text{Rb}(2) = 3.843(1)$, $\text{Te}(1) - \text{Rb}(3) = 3.887(1)$, $\text{O}(1) - \text{Rb}(1) = 2.9757(9)$, $\text{O}(1) - \text{Rb}(2) = 2.767(5)$, $\text{Te}(1) - \text{Pb}(1) - \text{Te}(1)\#1 = 100.60(2)$, $\text{O}(1) - \text{Pb}(1) - \text{Te}(1) = 94.96(8)$;
 $\text{Pb}(1) - \text{O}(1) - \text{H}(1) = 96.13(3)$; Symmetrieeoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $x, -y+0.5, z$; #2 = $-x+1, y-0.5, -z$.

Das Anion ist verzerrt trigonal pyramidal aufgebaut mit dem Bleiatom in der apikalen Position. Es stellt neben den unter 3.2.8–3.2.10 vorgestellten anionischen Spezies ein weiteres Substitutionsprodukt der Trichalkogenidomonoplumbationen dar, in dem ein Chalkogenatom durch eine Hydroxidgruppe ausgetauscht ist. Die Ladungen verteilen sich formal auf das Blei-

und die zwei Telluratome. Die Pb–Te-Bindungslängen betragen 2.9050(6) Å und sind damit etwas kürzer als die in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ (2.915(1)-2.9553(8) Å) und wesentlich kürzer als die in $\text{Cs}_4\text{PbTe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ (2.9997(7) Å) bzw. in $\text{K}_4\text{PbTe}_3 \cdot 12\text{NH}_3$ (3.0006(6) Å) ^[72]. Wie unter 3.2.10 kann als Begründung die geringere Ladungsabstoßung, aufgrund der kleineren Ladungsdichte im substituierten Anion gegenüber der der unsubstituierten Metallate angeführt werden. Die Pb–O-Bindungslänge weist einen Wert von 2.212(5) Å auf und ist erwartungsgemäß kürzer als die Pb–N-Bindungslängen in den Amidotelluridoplumbaten (2.321(5) und 2.359(9) Å). Der Abstand zwischen dem zweibindigem Sauerstoff- und dem Bleiatom innerhalb des $[\text{Pb}_2\text{O}_5]^{6-}$ -Ions der Verbindung $\text{K}_6\text{Pb}_2\text{O}_5$ ^[56] beträgt 2.27 Å. In $\text{K}_2\text{Pb}(\text{OH})_6$ ^[75] sind die Pb–O-Bindungen 2.15 Å lang.

Das Anion liegt in der Struktur nicht isoliert vor, sondern ist von vier η^3 -artig gebundenen Rubidiumionen umgeben. Alle drei symmetrieunabhängigen Kationen beteiligen sich an der Koordination. Jede Dreiecksfläche der verzerrten trigonalen Pyramide wird dabei von einem Rb^+ überkappt. Zum besseren Verständnis der Vernetzung der Bestandteile der Struktur sind in Abb. 28 die Umgebungen der Rubidiumkationen mit bisher noch nicht aufgeführten wichtigen Abständen in der dazugehörigen Beschriftung gezeigt.

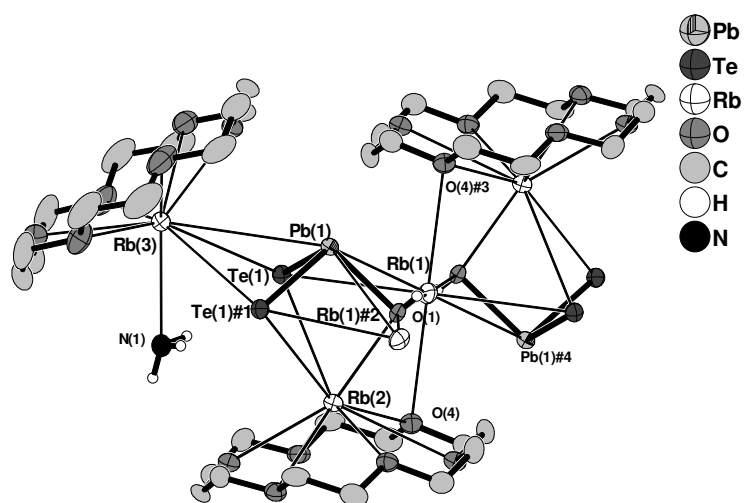


Abb. 28: Koordinative Umgebung der Rubidiumkationen in der Verbindung

$[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbPbTe}_2\text{OH} \cdot 3.5\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Abstände [Å]: $\text{Rb}(1) - \text{O}(4) = 3.199(4)$, $\text{Rb}(2) - \text{O}(18\text{-Krone-6}) = 2.989(6) - 3.291$, $\text{Rb}(3) - \text{O}(18\text{-Krone-6}) = 2.956(7) - 3.151(5)$, $\text{Rb}(3) - \text{N}(1) = 3.077(7)$; Symmetrioperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $x, -y+0.5, z$; #2 = $-x+1, y-0.5, -z$; #3 = $-x+1, -y+1, -z$; #4 = $-x+1, y+0.5, -z$.

Rb(1) besitzt die Koordinationszahl acht. Es verknüpft die $[\text{PbTe}_2\text{OH}]^{3-}$ -Anionen untereinander und ist darüber hinaus im Abstand von 3.199(4) Å an zwei Sauerstoffatome zweier 18-Krone-6-Moleküle gebunden. Rb(2) wird zusätzlich zum Anion von sechs Sauerstoffatomen eines 18-Krone-6-Moleküls koordiniert. Die Rb–O-Abstände nehmen dabei Werte von 2.989(6) bis 3.291(5) Å an. Das Alkalimetallion ist aus der Mitte des Kronenethers um 1.41(2) Å in Richtung Anion ausgelenkt. Rb(3) verfügt ebenfalls über drei Kontakte zum Anion, sechs zu den Sauerstoffatomen eines Kronenethermoleküls und wird zusätzlich noch von einem Ammoniakmolekül im Abstand von 3.077(7) Å koordiniert. Die Rb–O-Abstände weisen Werte von 2.956(7) bis 3.151(5) Å auf. Die Auslenkung aus dem Zentrum des Chelatliganden beträgt 1.21(3) Å.

Die Verknüpfung von Anionen und Kationen in der Struktur führt zu ${}^1[\text{Rb}_3\text{PbTe}_2\text{OH}]$ -Zick-Zack-Ketten, die entlang der kristallographischen *b*-Achse verlaufen, wie links in Abb.29 gezeigt. Nach außen werden die Ketten von den an Rb(2) und Rb(3) koordinierenden Kronenethermolekülen voneinander separiert (rechts in Abb. 29).

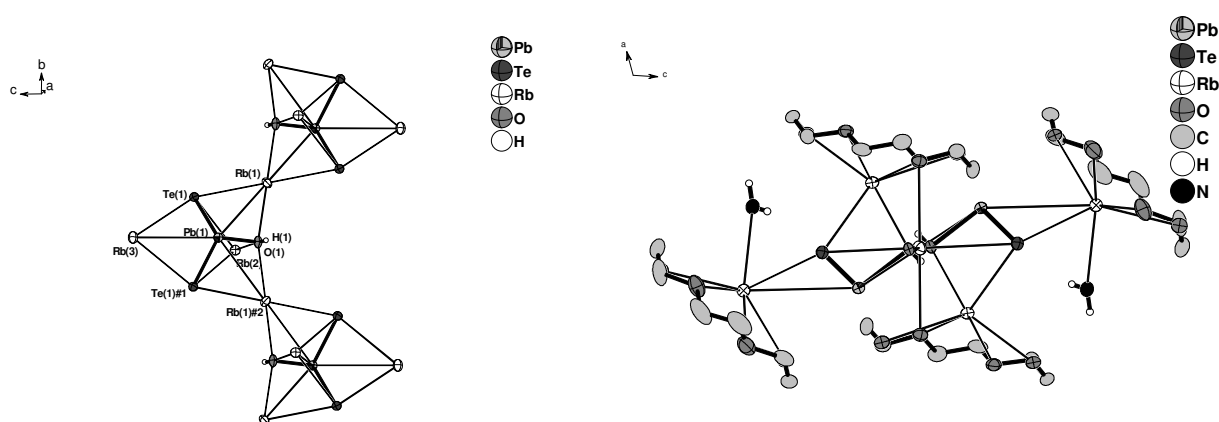


Abb. 29: Ausschnitt aus einer zur *b*-Achse parallel verlaufenden ${}^1[\text{Rb}_3\text{PbTe}_2\text{OH}]$ -Zick-Zack-Kette der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbPbTe}_2\text{OH} \cdot 3.5\text{NH}_3$ (links) und in Blickrichtung *b* mit zusätzlich eingezeichneten Ion-Dipol-Wechselwirkungen (rechts);

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrioperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $x, -y+0.5, z$; #2 = $-x+1, y-0.5, -z$.

Die Anordnung der Ketten in der Elementarzelle ist in Abb. 30 wiedergegeben, in der ein größerer Strukturausschnitt des Ammoniakats in Projektion auf die ac -Ebene gezeigt ist.

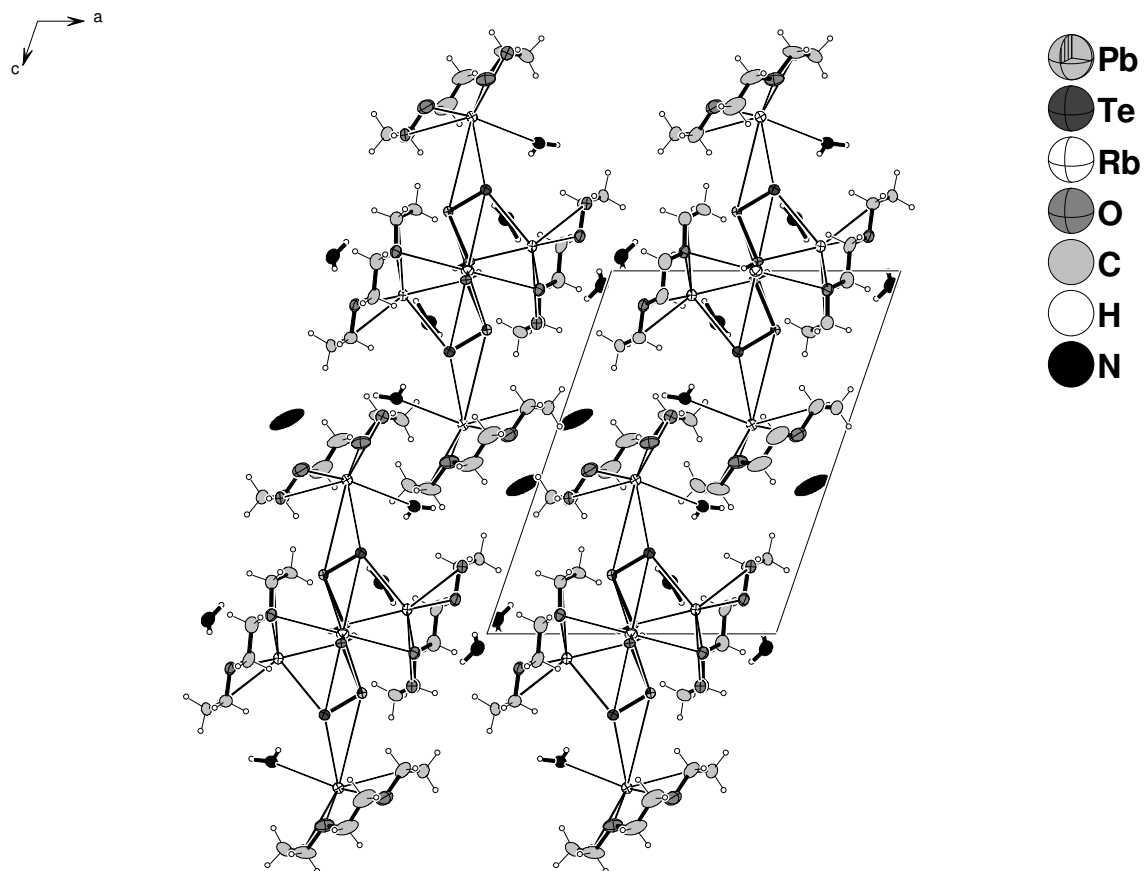


Abb. 30: Ausschnitt aus der Struktur der Verbindung $[Rb(18\text{-Krone-}6)]_2RbPbTe_2OH \cdot 3.5NH_3$ mit Blickrichtung entlang b ;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Zur Illustrierung vorhandener Wasserstoffbrückenbindungen ist in Abb. 31 noch einmal eine ähnliche Darstellung zu Abb. 28 gewählt, in der zusätzlich die schwachen Wechselwirkungen eingezeichnet sind. Tab. 13 stellt die relevanten Abstände und Winkel zusammen.

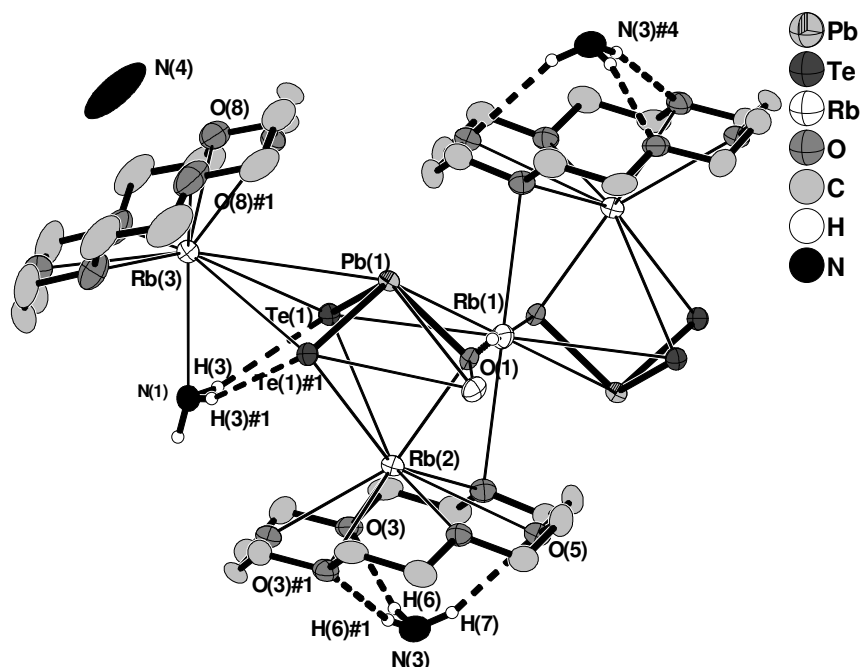


Abb. 31: Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $[Rb(18\text{-Krone-}6)]_2RbPbTe_2OH \cdot 3.5NH_3$; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $x, -y+0.5, z$; #4 = $-x+1, y+0.5, -z$.

D – H...A	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	$\angle(D - H \cdots A)$ [°]
N(1) – H(3)...Te(1)	2.96(2)	3.76(3)	159.18(1)
N(3) – H(6)...O(3)	2.49(3)	3.33(3)	165.95(1)
N(3) – H(7)...O(5)	2.43(2)	3.24(3)	160.43(3)
N(4) – H(x)...O(8)		3.32(3)	

Tab. 13: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in den Verbindungen $Rb(18\text{-Krone-}6)]_2RbPbTe_2OH \cdot 3.5NH_3$.

Die H-Atome H(3) und H(3)#1 des Ammoniakmoleküls N(1)H₃ bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den Telluraten des Anions aus. Mit einem H...Akzeptor-Abstand von 2.96(2) Å lässt sich die Verkürzung gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien (3.26 Å) zu ca. 9 % ermitteln. Das Ammoniakmolekül N(3)H₃ ist über H-Brückenbindungen an drei Sauerstoffatome eines Kronenethermoleküls gebunden.

Gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien (2.72 Å) sind die O...H-Abstände in diesem Beispiel um 11 bzw. 8 % verkürzt.

Die sich aus diesen H-Brücken ergebende Anordnung des Ammoniak- und des 18-Krone-6-Moleküls zueinander kann häufig in Ammoniakaten mit Kronenethermolekülen beobachtet werden, wenn das chelatisierte Kation in die entgegengesetzte Richtung aus der Kronenethermitte ausgelenkt ist ^[40, 76]. Daher soll diese Molekülpositionierung in der Arbeit nun auch als Indiz für das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen dienen, falls keine H-Atome aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelt wurden. So kann auch von H-Brückenbindungen zwischen dem Ammoniakmolekül N(4) und den Sauerstoffatomen O(8) und O(8)#1 ausgegangen werden. Hierfür spricht auch der kurze Abstandswert von O(8) zu N(4) mit 3.32(3) Å.

3.2.12 Darstellung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Se}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Se}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ^[19]

Die Verbindungen wurden erstmals von J. Aschenbrenner während seiner Dissertation dargestellt und charakterisiert. Sie kristallisierten neben $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Se}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ aus einer Lösung aus PbSe und Li (10:1) und flüssiges Ammoniak aus.

Die Titelverbindungen konnten nun auch aus Ansätzen mit geringerem Überschuss an PbSe bzw. beim Einsatz äquimolarer Mengen der Edukte isoliert werden.

Es wurden 0.500 g (1.747 mmol) PbSe, 0.012 g (1.729 mmol) Li und 0.308 g (1.748 mmol) 12-Krone-4 eingewogen und ca. 30 ml flüssiges Ammoniak aufkondensiert. Nach einer Lagerzeit von fünf Wochen wurden in der orangen Reaktionslösung rote, nadelförmige Kristalle von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Se}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ ausgemacht.

Aus einem Ansatz, für den 1.000g (3.495 mmol) PbSe und 0.012 g (1.729 mmol) Li eingewogen und darauf ca. 30 ml Ammoniak kondensiert wurden, konnten rote Kristalle von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Se}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ erhalten werden. Letztgenanntes Ammoniakat kristallisierte auch als rote, plättchenförmige Kristalle aus einer entsprechenden Lösung in der zusätzlich 0.308 g (1.748 mmol) 12-Krone-4 zugegeben wurden.

Anmerkung:

Die beiden Ammoniakate enthalten jeweils kantenverknüpfte Tetraselenidodiplumbationen und stellen bis dato die einzigen bekannten Verbindungen mit derartigen Anionen dar. Während in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Se}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ die $[\text{Pb}_2\text{Se}_4]^{4-}$ -Ionen cis-Konformation aufweisen, sind die exo-gebundenen Selenatome in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Se}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ transständig zueinander angeordnet. In beiden Fällen sind die Anionen direkt an die vorhandenen Lithiumionen gebunden.

3.2.13 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Die Verbindung stammt aus einem Ansatz, der von H. Müller während seiner Diplomarbeit ^[74] präpariert wurde. Dafür wurden PbTe und Li im Verhältnis 1:1 eingewogen und ca. 30 ml Ammoniak aufkondensiert. Dann wurde der Ansatz bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten daraus rote Kristalle des Ammoniakats isoliert und röntgenographischen Messungen unterzogen werden.

Die Lösung der Struktur der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$ erfolgte unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurde der Datensatz numerisch unter Verwendung der Programme X-RED/ X-SHAPE ^[32, 33] absorptionskorrigiert. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle konnten durch Differenzfouriersynthese ermittelt und isotrop, teilweise mit Abstandsrestraints (SADI) verfeinert werden.

Zum Schluss wurde mittels PLATON (ADDSYM) ^[36] die Symmetrie überprüft und auf Vorhandensein etwaiger Wasserstoffbrückenbindungen (CALC HBOND) getestet.

Die höchste Restelektronendichte befindet sich weniger als $1\text{ }\text{\AA}$ von den Bleiatomen entfernt.

Tab. 14 fasst die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$ zusammen.

Summenformel	$\text{Li}_6\text{Pb}_4\text{Te}_7\text{N}_{24}\text{H}_{72}$
molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2172.46
Kristallgröße/ mm	0.06 x 0.1 x 0.1
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Zellparameter	
$a/\text{\AA}$	16.383(2)
$b/\text{\AA}$	16.383(2)
$c/\text{\AA}$	17.653(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	120
Volumen/ \AA^3	4103.3(9)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	3
Dichte/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.637
Absorptionskorrektur	X-RED/ X-SHAPE ^[32, 33]
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	15.957
$F(000)$	2849
Detektorabstand/ mm	60
Belichtungszeit/ min	2
φ - Inkrement/ $^\circ$	1
θ - Bereich/ $^\circ$	2.72 – 27.95
Vollständigkeit gegenüber θ / %	99.9
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	24031/ 2204
R_{int}	0.0732
Parameters/ Restraints	111/ 1
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0254, 0.0638
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.0270, 0.0646
GooF ²	1.040
Restelektronendichte/ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.380/ –1.215

Tab. 14: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$.

Strukturbeschreibung

Die Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$ baut sich aus zwei zweifach negativ geladenen Tritelluridodiplumbationen, einem Monotelluridion und sechs kationischen Lithiumtetraamminkomplexen auf.

Die Atome Pb(1) und Pb(2) besetzen die speziellen Positionen $6c$ der Raumgruppe $R\bar{3}$ und liegen somit auf kristallographisch dreizähligen Achsen. Te(1) liegt allgemein ($18f$) und das Chalkogenidometallation generiert sich durch Anwendung der Symmetrioperationen auf das Telluratom. Somit ist das Anion exakt C_{3v} -symmetrisch.

Die $[\text{Pb}_2\text{Te}_3]^{2-}$ -Anionen des Ammoniakats sind symmetrieäquivalent und nehmen die Form einer verzerrten trigonalen Bipyramide an. Die Bleiatome in den apikalen Positionen sind formal einfach negativ geladen. Die Atomabstände und Bindungswinkel innerhalb des Telluridoplumbats sind in der Beschriftung zu Abb. 32, die das Metallat zeigt, zusammengestellt.

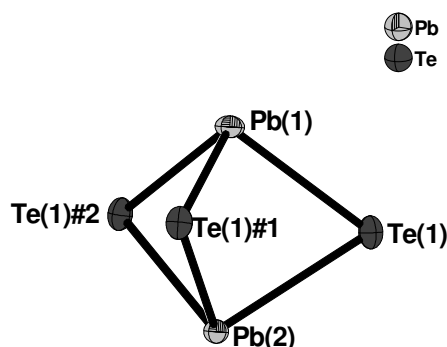


Abb. 32: Symmetrieunabhängiges $[\text{Pb}_2\text{Te}_3]^{2-}$ Anion in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Pb(1) – Te(1) = 2.9911(4), Pb(2) – Te(1) = 3.1047(4), Pb(1) – Pb(2) = 3.4149(7), Te(1) – Pb(1) – Te(1)#1 = 93.87(1), Te(1) – Pb(2) – Te(1)#1 = 89.47(1); Symmetrioperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $-x+y, -x, z$; #2 = $-y, x-y, z$.

Die Pb–Te-Bindungen innerhalb des Anions sind mit 2.9911(4) \AA und 3.1047(4) \AA unterschiedlich lang und darüber hinaus länger als bestimmte Einzelwerte in den analog aufgebauten Spezies in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Pb}_2\text{Te}_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ^[10] (2.954(2) bis 3.015(1) \AA) und $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Pb}_2\text{Te}_3]$ ^[8] (2.953(2) \AA). Als Gründe dienen an dieser Stelle die

unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Bleiatome Pb(1) und Pb(2) im Ammoniakat selbst sowie ganz allgemein die der Tritelluridoplumbate in den angeführten Verbindungen.

Abb. 33 illustriert zur Erklärung die Anordnung der Anionen in der Elementarzelle zueinander.

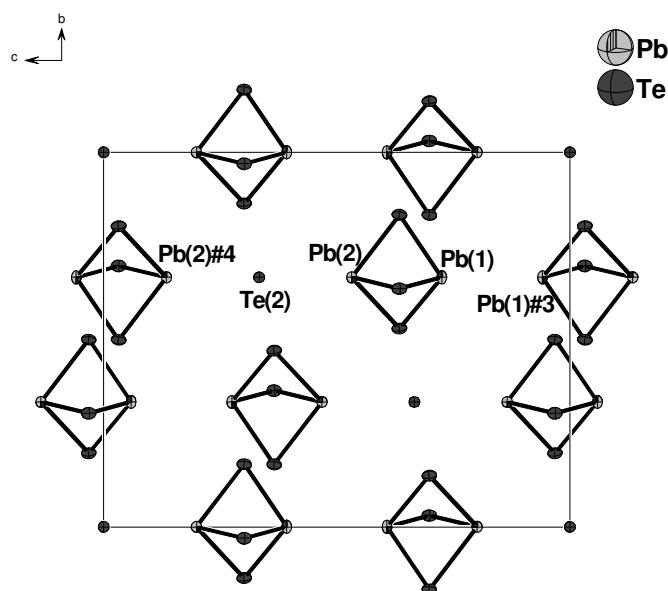


Abb. 33: Anordnungen der Anionen $[\text{Pb}_2\text{Te}_3]^{2-}$ und Te^{2-} in der Elementarzelle in Blickrichtung *a*;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #3 = $-x, -y, 1-z$; #4 = $-x, -y, -z$.

In $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$ liegt $3.5099(6) \text{ \AA}$ von Pb(2) entfernt ein Monotelluridion. Der Abstandswert ist zwar größer als die Summe der Kovalenzradien von Blei (1.46 \AA) und Tellur (1.37 \AA) aber doch merklich geringer als die Summe der van-der-Waals-Radien (4.1 \AA) der beiden Atome. Der Abstand von Pb(1) zu einem symmetrieäquivalenten Bleiatom eines weiteren Tritelluridoplumbats ist mit 3.8034 \AA ebenfalls gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien (4 \AA) verkürzt, allerdings in deutlich geringerem Ausmaß. Die sekundäre Wechselwirkung von $[\text{Te}]^{2-}$ zum Pb(2) kann also der Grund für die etwas längeren Pb–Te-Bindungen zu diesem im Vergleich zu denen zum Pb(1) sein.

Ganz allgemein kann mit diesen nächsten Nachbarn des Anions auch die Pb–Te-Bindungsaufweitung im Vergleich zu den angeführten Literaturwerten begründet werden, da die $[\text{Pb}_2\text{Te}_3]^{2-}$ -Ionen in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Pb}_2\text{Te}_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ^[10] und $\text{K}(2,2,2\text{-crypt})_2[\text{Pb}_2\text{Te}_3]$ ^[8] völlig isoliert vorliegen.

Die Te–Pb–Te-Winkel innerhalb des Anions im Ammoniakat deuten, mit Werten um die 90° , auf eine hohe p-Orbital-Beteiligung an den Pb–Te-Bindungen hin und weisen keine Unterschiede zu den Literaturdaten auf. Der Pb(1)–Pb(2)-Abstand innerhalb des Plumbats beträgt $3.4149(7) \text{ \AA}$. In metallischen Blei liegen die nächste Nachbarn 3.49 \AA ^[77] entfernt. In den äquivalenten Anionen der eben genannten Vergleichsverbindungen ergeben sich dafür deutlich geringere Werte von $3.249(2)$ bzw. $3.23(2) \text{ \AA}$. Die Autoren der entsprechenden Veröffentlichungen sehen diese, gegenüber dem van-der-Waals-Kontakt (4 \AA), verkürzten Abstände in der Geometrie des $[\text{Pb}_2\text{Te}_3]^{2-}$ -Anions begründet. So soll auch hier dies als Argument für den relativ kurzen Pb(1)–Pb(2)-Abstand dienen. Die im Vergleich zu den literaturbekannten Tritelluridodiplumbaten geringere Stauchung des Anions entlang der Pb-Pb-Achse muss ebenso wie die relativ langen Pb–Te-Bindungslängen mit den unterschiedlichen Metallatombindungen in den Verbindungen begründet werden.

Die Anionen werden, wie in Abb. 34 gezeigt, von den vorhandenen Lithiumtetraamminkomplexe lediglich in *a*- bzw. in *b*-Richtung separiert.

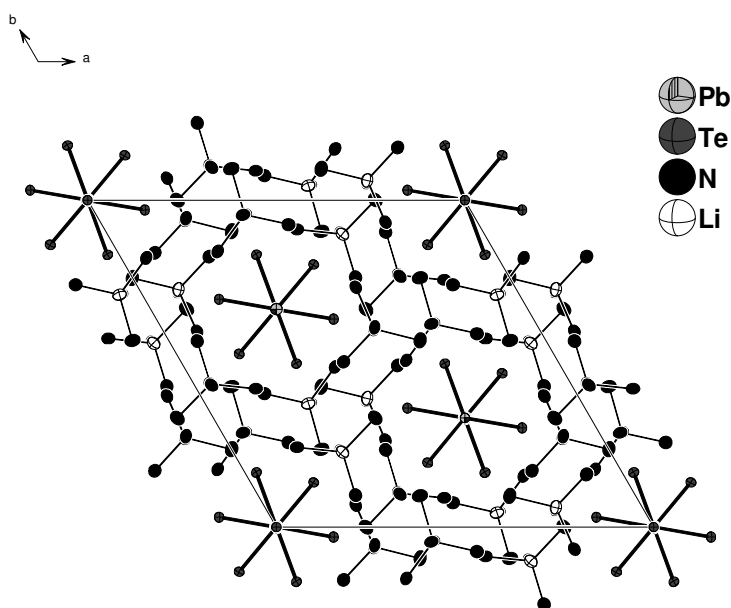


Abb. 34: Elementarzelle der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$ in Blickrichtung *c*;

H-Atome wurden aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Für die im Ammoniakat gefundenen $\text{Te}\cdots\text{H}-\text{N}$ -Brückenbindungen dient allein das Atom $\text{Te}(1)$ als Akzeptor. Abb. 35 zeigt die lokalisierten Wasserstoffbrückenbindungen. Tab. 15 stellt die dafür relevanten Abstände und Winkel zusammen.

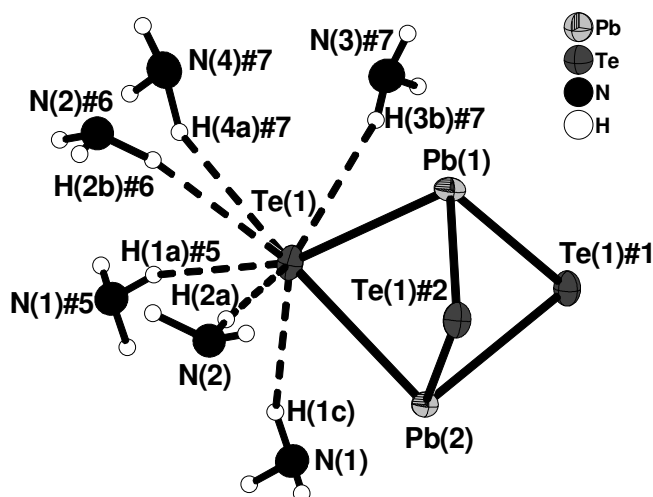


Abb. 35: $\text{Te}\cdots\text{H}$ -Brückenbindungen in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $-x+y, -x, z$; #2 = $-y, x-y, z$; #5 = $0.667-x, 0.333-y, 0.333-z$; #6 = $0.333-x, 0.667-y, 0.667-z$; #7 = $0.667-y, 0.333+x-y, 0.333+z$.

D – H...A	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	$\angle(\text{D} - \text{H} \cdots \text{A}) [^\circ]$
N(1) – H(1c)...Te(1)	3.088	4.025	160.2
N(2) – H(2a)...Te(1)	2.915	3.823	175.8
N(1)#5 – H(1a)#5...Te(1)	3.021	3.859	157.1
N(2)#6 – H(2b)#6...Te(1)	2.918	3.916	168.0
N(4)#7 – H(4a)#7...Te(1)	3.119	4.165	156.6
N(3)#7 – H(3b)#7...Te(1)	3.07	3.987	163.0

Tab. 15: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$.

Die Akzeptor...H-Abstände der vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen sind gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien (3.26 Å) der beteiligten Atome um ca. 4 – 11 % verkürzt. Darüber hinaus erfüllen die D–H...A-Winkel das Kriterium möglichst nahe 180° zu sein.

In Abb. 36 ist einmal mehr die Elementarzelle der Verbindungen gezeigt, wobei die auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen mit eingezeichnet sind.

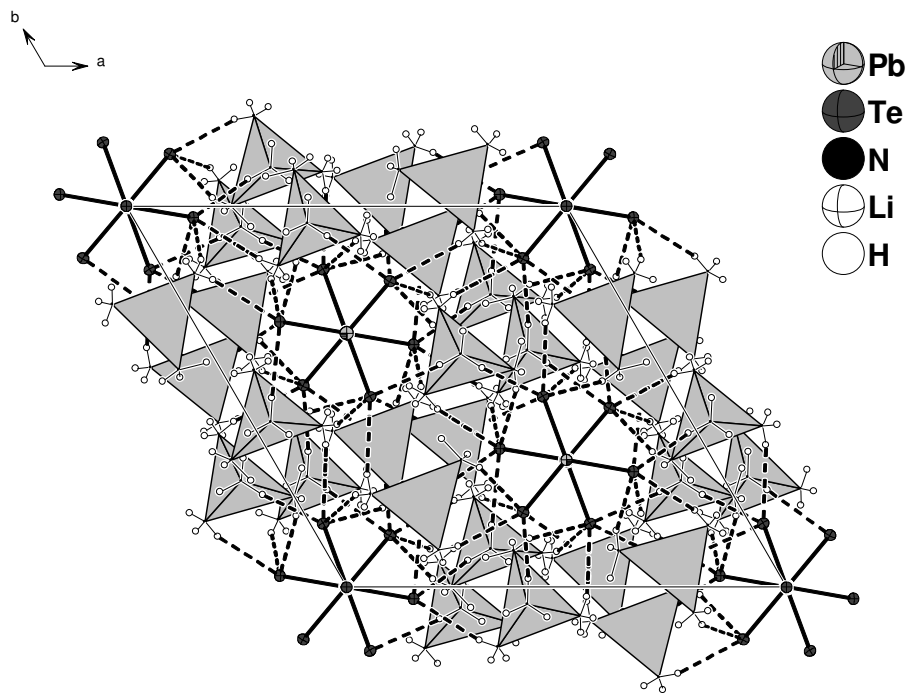


Abb. 36: Elementarzelle der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$ mit eingezeichneten $\text{Te}\cdots\text{H}$ -Brückenbindungen (gestrichelt) in Blickrichtung c ;

$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplexe in Polyederdarstellung; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.2.14 Darstellung und Charakterisierung von $\text{K(18-Krone-6)Rb(18-Krone-6)Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 5\text{NH}_3$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Es wurden 0.117 g (0.349 mmol) der binären Phase PbTe , 0.013 g (0.332 mmol) K und 0.093 g (0.349 mmol) 18-Krone-6 eingewogen und flüssiges Ammoniak aufkondensiert. Nach einer ca. halbjährigen Lagerzeit des Ansatzes konnten neben $[\text{K(18-Krone-6)}]_2\text{Te}_2$ rote Kristalle von $\text{K(18-Krone-6)Rb(18-Krone-6)Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ isoliert und röntgenographisch untersucht werden. Rubidium gelangte vermutlich über verunreinigtes Kalium in den Ansatz. Die Lösung der Struktur der Verbindung erfolgte unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der triklinen Raumgruppe $P \bar{1}$. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurde der Datensatz empirisch unter Verwendung des Programms PLATON (DELrefABS) ^[34] absorptionskorrigiert. Die Wasserstoffatome der 18-Krone-6-Moleküle und der Ammoniakmoleküle, die an Alkalimetallionen koordinieren (N(1), N(2), N(4)), wurden mittels geeigneter Reitermodelle (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome an N(3) und N(5) konnten trotz intensiver Suche nicht durch Differenzfouriersynthese ermittelt werden. Die Summenformel und die molare Masse wurden daher entsprechend angepasst.

Am Ende der Verfeinerung wurde mittels PLATON (ADDSYM) ^[34] die Symmetrie überprüft und auf Vorhandensein etwaiger Wasserstoffbrückenbindungen (CALC HBOND) getestet.

In Tab. 16 sind die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $\text{K(18-Krone-6)Rb(18-Krone-6)Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ aufgelistet.

Summenformel	KRbPb ₂ Te ₃ O ₁₂ C ₂₄ N ₅ H ₆₃
molare Masse / g·mol ⁻¹	1535.55
Kristallgröße/ mm	0.1 x 0.1 x 0.1
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter	
$a/\text{\AA}$	10.2790(9)
$b/\text{\AA}$	13.776(1)
$c/\text{\AA}$	17.740(1)
$\alpha/^\circ$	75.02(1)
$\beta/^\circ$	86.98(1)
$\gamma/^\circ$	81.35(1)
Volumen/ \AA^3	2398.8(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Dichte/ g·cm ⁻³	2.118
Absorptionskorrektur	DELrefABS ^[34]
Absorptionskoeffizient/ mm ⁻¹	9.941
$F(000)$	1416
Detektorabstand/ mm	60
Belichtungszeit/ min	3
φ - Inkrement/ $^\circ$	1
θ - Bereich/ $^\circ$	2.32 – 27.99
Vollständigkeit gegenüber θ / %	92.1
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	22576/ 10649
R_{int}	0.0774
Parameters/ Restraints	460/ 0
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0542, 0.1489
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.0822, 0.1562
GooF ²	1.126
Restelektronendichte/ e· \AA^{-3}	2.179/ –3.046

Tab. 16: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $K(18\text{-Krone-6})\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 5\text{NH}_3$.

Strukturbeschreibung

Das Ammoniakat setzt sich aus einem Tritelluridodiplumbat, einem Kalium- und einem Rubidiumion, zwei Kronenether- und fünf Ammoniakmolekülen zusammen. Alle Atome der Verbindung liegen auf allgemeinen Lage ($2i$) der Raumgruppe $P\bar{1}$. Somit entspricht die asymmetrische Einheit einer Formeleinheit $K(18\text{-Krone-6})Rb(18\text{-Krone-6})Pb_2Te_3 \cdot 5NH_3$. In Abb. 37 ist diese mit allen vorhandenen Wechselwirkungen dargestellt. Die wichtigen Atomabstände und Bindungswinkel können der Bildunterschrift entnommen werden.

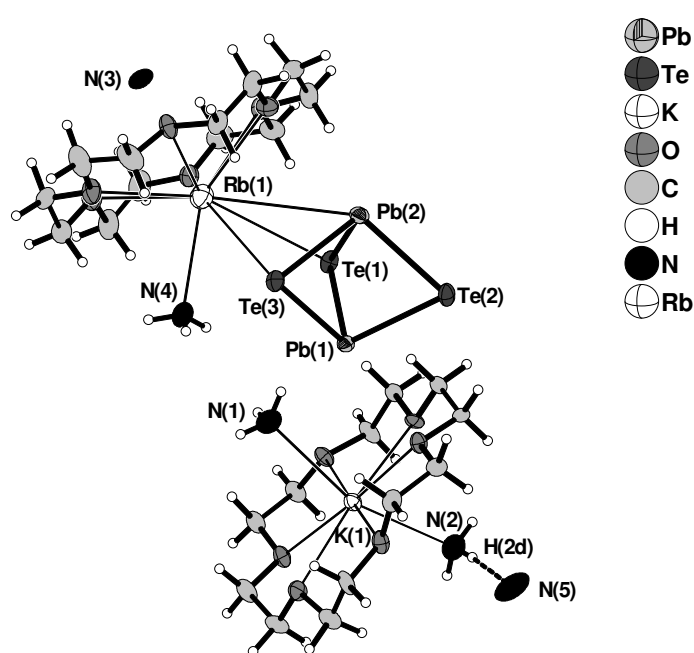


Abb. 37: Asymmetrische Einheit der Verbindung $K(18\text{-Krone-6})Rb(18\text{-Krone-6})Pb_2Te_3 \cdot 5NH_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 %; Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Pb(1) – Te(1) = 2.997(1), Pb(1) – Te(2) = 2.990(1), Pb(1) – Te(3) = 3.018(1), Pb(2) – Te(1) = 3.008(1), Pb(2) – Te(2) = 3.004(1), Pb(2) – Te(3) = 2.994(1), Rb(1) – Pb(1) = 4.275(2), Rb(1) – Te(1) = 3.784(2), Rb(1) – Te(3) = 4.007(2), Rb(1) – O(18-Krone-6) = 3.037(9) – 3.21(1), Rb(1) – N(4) = 3.03(2), K(1) – O(18-Krone-6) = 2.782(9) – 2.868(9), K(1) – N(1) = 2.93(1), K(1) – N(2) = 2.868(9), Te(1) – Pb(1) – Te(2) = 93.86(3), Te(1) – Pb(1) – Te(3) = 89.78(3), Te(2) – Pb(1) – Te(3) = 94.53(3), Te(1) – Pb(2) – Te(2) = 93.35(3), Te(1) – Pb(2) – Te(3) = 90.04(3), Te(2) – Pb(2) – Te(3) = 94.75(3).

Im verzerrt trigonal bipyramidal aufgebauten $[Pb_2Te_3]^{2-}$ -Ion nehmen die Pb–Te-Bindungslängen Werte von 2.990 (1) bis 3.018(1) \AA an. Der Vergleich mit

$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$ (Pb–Te: 2.9911(4) und 3.1047(4) Å) zeigt, dass sich die Pb–Te-Bindungslängen in den Ammoniakaten nur unwesentlich unterscheiden. Im Gegensatz dazu tritt eine Bindungselongation gegenüber einzelnen Bindungslängen in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Pb}_2\text{Te}_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ^[10] (2.954(2) bis 3.015(1) Å) und $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Pb}_2\text{Te}_3]$ ^[8] (2.953(2) Å) auf, die doch sehr kurz erscheinen. Dies kann nur mit der unterschiedlichen chemischen Umgebung und der daraus resultierenden Verzerrung begründet werden, die im Falle der Literaturverbindungen isoliert vorliegen. Zumeist findet man aber kürzere Bindungslängen in Anionen, die sehr hoch geladen und an Kationen gebunden sind, als in solchen, die isoliert vorliegen, mit der Begründung der Ladungsreduktion bei Wechselwirkung mit Kationen und der damit einhergehenden kleineren Coulombabstoßung. So muss an dieser Stelle als Argument für den umgekehrten Fall dienen, dass der Einfluss der gebundenen Kationen sich weniger auf die relativ geringe Ladungsdichte auswirkt als auf die „Bindigkeit“ der koordinierten Atome, die damit erhöht ist.

Der Einfluss des koordinierenden Kations auf das Telluridoplumbat zeigt sich auch im Pb–Pb-Intraclusterabstand, der mit 3.2954(8) Å in $\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ etwas größer ist als in den isoliert vorliegenden Telluridoplumbaten mit 3.249 (2) bzw. 3.23(2) Å.

Wie bereits erwähnt bindet Rb(1) an das Anion und überkappt dabei η^3 -artig eine Dreiecksfläche der verzerrten trigonalen Bipyramide. Die Pb–Rb- bzw. Te–Rb-Abstände betragen dabei 4.175(2) Å bzw. 3.784(2) und 4.007(2) Å. Daneben tritt das Kation mit den Sauerstoffatomen eines Kronenethermoleküls (Rb–O-Abständen: 3.037(9) bis 3.21(1) Å) in Kontakt, wobei es aus dem Zentrum des Chelatliganden um 1.310 Å in Richtung Anion gerückt ist. Zusätzlich wird Rb(1) noch von einem Ammoniakmolekül koordiniert. Der entsprechende Rb–N-Abstand beträgt 3.03(2) Å.

Das Kaliumion liegt innerhalb eines $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplexes in der Struktur isoliert vor. Das Kation befindet sich nahezu im Zentrum des 18-Krone-6-Moleküls und wird von den Sauerstoffatomen im Abstand von 2.781(9) bis 3.868(9) Å koordiniert. Die K–N-Abständen zwischen dem Alkalimetallion und den Ammoniakmolekülen nehmen die Werte 2.91(1) und 2.93(1) Å an.

Trotz geometrischer Konstruktion der H-Atome während der Strukturberechnung scheint die Diskussion der Wasserstoffbrückenbindung aufgrund der Anordnung der Akzeptor- und Donoratome zueinander dennoch sinnvoll. Eine Überprüfung ergab das Vorhandensein einer H-Brücke zwischen den Stickstoffatomen N(2) und N(5), die in Abb. 38 dargestellt ist. Der

Wasserstoff...Akzeptor-Abstand ist mit 2.478 Å gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome (2.75 Å) um ca. 10 % verkürzt. Zusätzlich dazu finden sich allem Anschein nach auch N–H...O-Brückenbindungen in der Struktur. Auch wenn die Wasserstoffatome am Ammoniakmolekül N(5)H₃ nicht gefunden werden konnten, weisen doch die kurzen Donor-Akzeptor-Abständen und die Lage des Ammoniakmoleküls über einer Kronenethermolekülebene darauf hin. Tab. 17 führt alle für die Wasserstoffbrückenbindungen relevanten Abstände und Winkel auf.

D – H...A	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	∠(D – H...A) [°]
N(2) – H(2d)...N(5)	2.478	3.382	172.0
N(3) – H(X)...O(7,11,9)		3.216, 3.288, 3.430	

Tab. 17: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung *K(18-Krone-6)Rb(18-Krone-6)Pb₂Te₃ · 5NH₃*.

Zur vollständigen Strukturbeschreibung ist in Abb. 38 ein Strukturausschnitt mit der Elementarzelle von *K(18-Krone-6)Rb(18-Krone-6)Pb₂Te₃ · 5NH₃* in Blickrichtung *a* gezeigt.

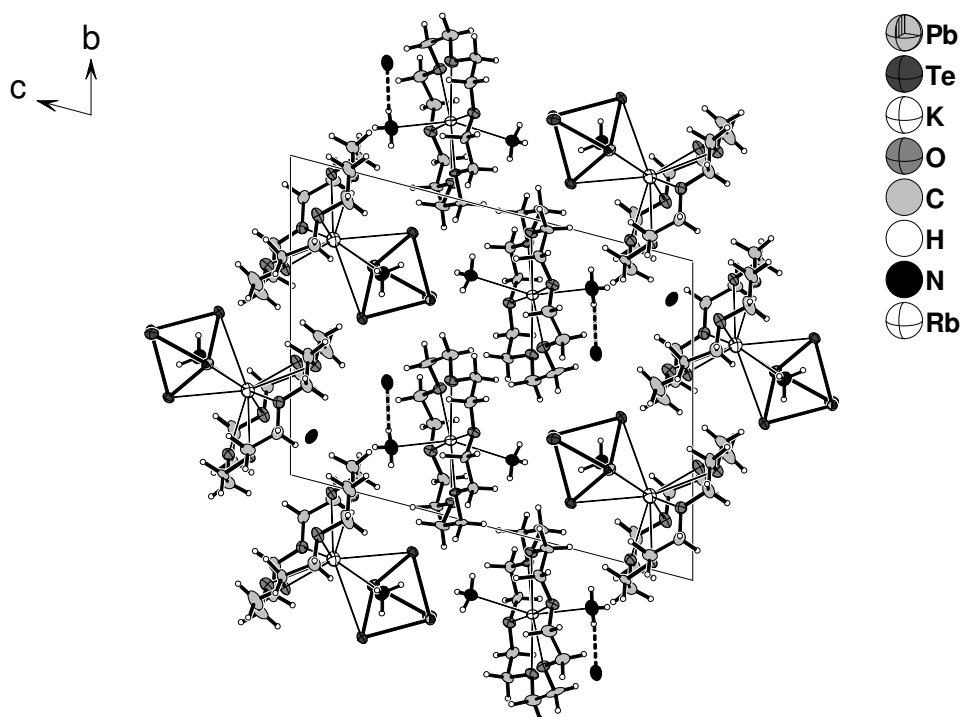


Abb. 38: Elementarzelle der Verbindung *K(18-Krone-6)Rb(18-Krone-6)Pb₂Te₃ · 5NH₃* mit eingezeichneten N...H-Brückenbindungen (gestrichelt) in Blickrichtung *a*; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.2.15 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Für die Darstellung wurden 1.348 g (4.026 mmol) der binären Phase PbTe, 0.344 g (4.025 mmol) Rb und 1.057 g (3.999 mmol) 18-Krone-6 eingewogen und anschließend ca. 30 ml Ammoniak aufkondensiert. Nach einer Lagerzeit des violetten Reaktionsansatzes von ca. sechs Monaten konnten, neben violetten Kristallen des Ammoniakats $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$, rote nadelförmige Kristalle von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ isoliert und röntgenographisch untersucht werden. Später kristallisierte aus dem gleichen Ansatz noch die Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbPbTe}_2\text{OH} \cdot 3.5\text{NH}_3$ aus.

Die Lösung der Struktur der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ erfolgte unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der orthorhombischen Raumgruppe $Pmn2_1$. Die anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome gelang nur für die Schweratome Blei, Tellur und Rubidium. Beim Versuch die Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffatome zu verfeinern, ergab sich bei einigen die Fehlermeldung „non-positive-definite“, worauf diese mit einem Restraintbefehl (ISOR) verfeinert wurden. Vorher wurde nach einer geeigneten Zwillingsmatrix und nach einem Fehlordnungsmodell erfolglos gesucht. Die Wasserstoffatome der 18-Kronen-6-Moleküle wurden mit geeigneten Reitermodellen (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die H-Atome der Ammoniakmoleküle konnten nicht durch Differenzfouriersynthese ermittelt werden. Anschließend wurde der Datensatz empirisch unter Verwendung des Programms PLATON (DELrefABS) ^[34] absorptionskorrigiert. Am Ende der Verfeinerung wurde mittels PLATON (ADDSYM) die Symmetrie überprüft.

Die Summenformel und die molare Masse wurden entsprechend angepasst.

In Tab. 18 sind die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ aufgelistet.

Summenformel	Rb ₂ Pb ₂ Te ₃ O ₁₂ C ₂₄ N ₆ H ₆₆
molare Masse / g·mol ⁻¹	1598.938
Kristallgröße/ mm	0.04 x 0.04 x 0.2
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P mn</i> 2 ₁
Zellparameter	
<i>a</i> / Å	25.030(5)
<i>b</i> / Å	10.950(2)
<i>c</i> / Å	8.300(2)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Volumen/ Å ³	2274.9(8)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Dichte/ g·cm ⁻³	2.246
Absorptionskorrektur	DELrefABS ^[34]
Absorptionskoeffizient/ mm ⁻¹	11.450
<i>F</i> (000)	1406
Detektorabstand/ mm	60
Belichtungszeit/ min	7.5
φ - Inkrement/ °	0.9
θ - Bereich/ °	2.47 – 25.68
Vollständigkeit gegenüber θ / %	92.9
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	9121/ 3748
<i>R</i> _{int}	0.1200
Parameters/ Restraints	226/ 103
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)), <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0594, 0.1164
<i>R</i> ₁ (alle Daten), <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1115, 0.1302
GooF ²	0.885
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	1.748/ -2.474
Flack Parameter	0.01(3)

Tab. 18: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von [Rb(18-Krone-6)]₂Pb₂Te₃ · 3NH₃.

Die asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ beinhaltet zwei Bleiatome (spezielle Lage 2a), zwei Telluratome (spezielle Lage 2a (Te1) und allgemeine Lage 4b (Te2)), ein Rubidiumion (allgemeine Lage), ein 18-Krone-6-Molekül (alle Atome besetzen allgemeine Lagen) und zwei Stickstoffatome, von denen N(1) allgemein und N(2) auf der speziellen Lage 2a liegt.

Das $[\text{Pb}_2\text{Te}_3]^{2-}$ -Anion der Verbindung ist aus den unter 3.2.13 und 3.2.14 vorgestellten Ammoniakaten sowie aus der Literatur ^[8, 10] bekannt. Es stellt ein flächenverknüpftes Dimer des Tritelluridomonoplumbations dar und besitzt in diesem Fall die Punktgruppensymmetrie C_s . Das Anion generiert sich kristallographisch durch Spiegelung von Te(2) an einer durch die Atome Pb(1), Pb(2) und Te(1) verlaufenden Spiegelebene. Es ist demnach verzerrt trigonal bipyramidal aufgebaut, wobei die Bleiatome die apikalen Positionen einnehmen. Die zwei Ladungen befinden sich formal an den Bleiatomen. Das Tritelluridodiplumbation ist in Abb. 39 dargestellt. Die Bindungslängen und -winkel können der Bildunterschrift entnommen werden.

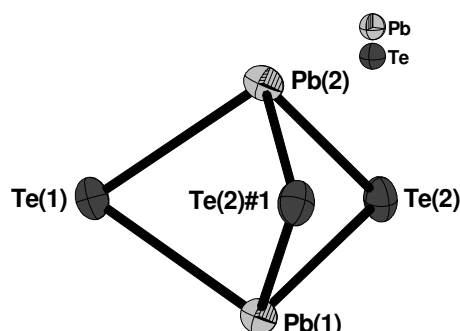


Abb. 39: $[\text{Pb}_2\text{Te}_3]^{2-}$ -Anion der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 %; Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $\text{Pb}(1) - \text{Te}(1) = 2.979(4)$, $\text{Pb}(1) - \text{Te}(2) = 3.021(3)$, $\text{Pb}(2) - \text{Te}(1) = 3.028(4)$, $\text{Pb}(2) - \text{Te}(2) = 3.011(3)$, $\text{Te}(1) - \text{Pb}(1) - \text{Te}(2) = 91.06(9)$, $\text{Te}(2) - \text{Pb}(1) - \text{Te}(2)\#1 = 96.0(1)$, $\text{Te}(1) - \text{Pb}(2) - \text{Te}(2) = 90.32(9)$, $\text{Te}(2) - \text{Pb}(2) - \text{Te}(2)\#1 = 96.4(1)$, $\text{Pb}(1) - \text{Te}(1) - \text{Te}(2) = 67.03(6)$, $\text{Pb}(1) - \text{Te}(2) - \text{Pb}(2) = 66.73(4)$; Symmetriecooperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: $\#1 = -x+1, y, z$.

Die Pb–Te-Bindungslängen mit Werten von 2.979(4) bis 3.028(4) \AA stimmen gut mit denen im dem unter 3.2.14 vorgestellten Ammoniakat $\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ (2.990(1) bis 3.018(1) \AA) überein. Auch der Pb–Pb-Abstand innerhalb des Metallats zeigt mit 3.317(1) \AA einen ähnlichen Wert zu dem der eben genannten Verbindung (3.2954(8) \AA).

Für weitere Vergleichswerte sei an dieser Stelle auf die Kapitel 3.2.13 und 3.2.14 verwiesen. Das Anion liegt in der Struktur nicht isoliert vor. Vielmehr treten neutrale $[(\text{Rb}(18\text{-Krone-6}))_2\text{Pb}_2\text{Te}_3]$ -Baueinheiten auf, in denen das Anion von zwei symmetrieäquivalenten Rubidiumionen koordiniert vorliegt, die ihrerseits an je ein 18-Krone-6-Molekül über Rb–O-Wechselwirkungen gebunden sind. Abb. 40 illustriert diese Teilstruktur und die dafür verantwortlichen Kontakte. Die Bildunterschrift enthält die relevanten Bindungslängen.

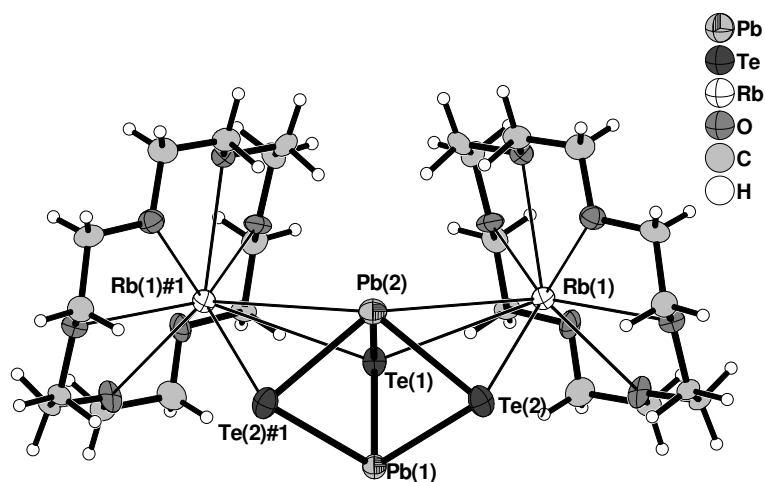


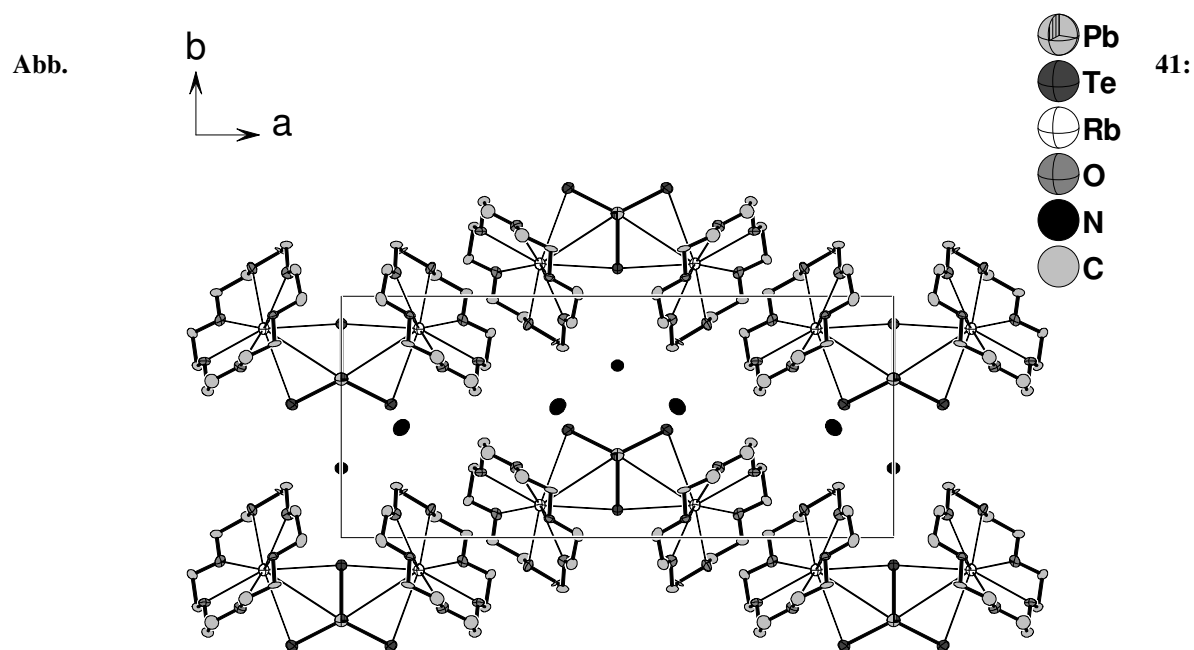
Abb. 40: $[(\text{Rb}(18\text{-Krone-6}))_2(\text{Pb}_2\text{Te}_3)]$ -Komplex der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 %; Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Abstände [\AA]: $\text{Pb}(2) - \text{Rb}(1) = 4.212(3)$, $\text{Te}(1) - \text{Rb}(1) = 3.791(3)$, $\text{Te}(2) - \text{Rb}(1) = 3.894(3)$, $\text{Rb}(1) - \text{O}(18\text{-Krone-6}) = 2.93(1) - 3.06(2)$; Symmetrieoperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $-x+1, y, z$.

Die Rubidiumionen sind η^3 -artig jeweils an $\text{Pb}(2)$, an $\text{Te}(1)$ und an eins der beiden $\text{Te}(2)$ -Atome koordiniert. Die Rb–Pb- und Rb–Te-Abstände passen mit 4.212(3), 3.791(3) und 3.894(3) \AA gut zu denen der Verbindung $\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, in der das entsprechende Anion an ein Rubidiumion äquivalent gebunden ist. Das $\text{Rb}(1)$ -Ion ist um 1.03 \AA aus dem Zentrum des Ethermoleküls in Richtung Anion ausgelenkt.

Zusätzlich zum $[(\text{Rb}(18\text{-Krone-6}))_2\text{Pb}_2\text{Te}_3]$ -Komplex befinden sich in der Verbindung noch drei Kristallammoniakmoleküle. Diese sind nicht über Ion-Dipol-Wechselwirkungen an andere Atome gebunden. Auch muss aufgrund der fehlenden Wasserstoffatome auf die Diskussion der Wasserstoffbrückenbindungen verzichtet werden.

Abb. 41 zeigt zum Abschluss der Strukturbeschreibung die Elementarzelle des Ammoniakats $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ in Projektion auf die ab -Ebene.



Elementarzelle der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ in Blickrichtung c ;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome wurden aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen.

3.2.16 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Es wurden 1.706 g (5.962 mmol) der binären Phase PbSe, 0.508 g (5.944 mmol) Rb und 0.785 g (2.970 mmol) 18-Krone-6 in ein Schlenkgefäß unter Argonatmosphäre eingewogen und ca. 30 ml Ammoniak aufkondensiert. Nach einer Lagerzeit des Ansatzes von ca. fünf Monaten bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ konnten gelbe, nadelförmige Kristalle von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$ isoliert und röntgenographisch vermessen werden.

Anmerkung:

Eine ähnliche Verbindung, $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{KPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 16\text{NH}_3$ ^[73], konnte bereits in der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit charakterisiert werden. Das Ammoniakat kristallisierte in Form gelber Kristalle aus einem Ansatz von 0.500 g (1.747 mmol) PbSe, 0.056 g (1.432 mmol) K und 0.462 g (1.748 mmol) 18-Krone-6 in 30 ml Ammoniak. Dieses Solvat wird in dieser Arbeit nicht gesondert diskutiert, aber in die Zusammenfassungen der Chalkogenidometallate sowie der gesamten Arbeit miteinbezogen.

Die Lösung der Struktur von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$ gelang unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurde der Datensatz empirisch unter Verwendung des Programms PLATON (DELrefABS) ^[34] absorptionskorrigiert. Die Wasserstoffatome der 18-Kronen-6- und von vier Ammoniakmolekülen (N(1)–N(4)) wurden mit geeigneten Reitermodellen (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die H-Atome an N(5) konnten weder durch Differenzfouriersynthese ermittelt noch, aufgrund fehlender Wechselwirkung von N(5) mit einem Alkalimetallion, geometrisch konstruiert werden. Die Summenformel und die molare Masse wurden entsprechend angepasst.

Die Symmetrieüberprüfung (ADDSYM) ebenso wie der Test nach vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen (CALC HBOND) erfolgten mit dem Programm PLATON ^[34]. Die höchste Restelektronendichte befindet sich weniger als 1 \AA von den Bleiatomen entfernt. In Tab. 19 sind die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$ zusammengestellt.

Summenformel	Rb ₄ Pb ₁₂ Se ₆ O ₂₆ C ₃₆ N ₁₀ H ₁₀₂
molare Masse / g·mol ⁻¹	4393.20
Kristallgröße/ mm	0.5 x 0.05 x 0.05
Kristallfarbe	gelb
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter	
$a/\text{\AA}$	10.279(2)
$b/\text{\AA}$	14.287(3)
$c/\text{\AA}$	15.782(3)
$\alpha/^\circ$	87.72(3)
$\beta/^\circ$	81.79(3)
$\gamma/^\circ$	89.62(3)
Volumen/ \AA^3	2292.1(8)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Dichte/ g·cm ⁻³	3.183
Absorptionskorrektur	DELrefABS ^[34]
Absorptionskoeffizient/ mm ⁻¹	26.498
$F(000)$	1932
Detektorabstand/ mm	60
Belichtungszeit/ min	10
φ - Inkrement/ $^\circ$	1
θ - Bereich/ $^\circ$	2.46 – 25.35
Vollständigkeit gegenüber θ / %	94.3
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	31180/ 7908
R_{int}	0.0938
Parameters/ Restraints	450/ 0
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0358, 0.0771
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.0588, 0.0833
GooF ²	0.942
Restelektronendichte/ e· \AA^{-3}	1.604/ –1.629

Tab. 19: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$.

Strukturbeschreibung

Die Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$ setzt sich aus dem elektronenpräzisen $[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8]^{3-}$ -Cluster, drei kationischen $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]^+$ -Komplexen und zehn Ammoniakmolekülen zusammen.

Das anionische Teilfragment baut sich aus einem Rubidiumion, zwölf Blei-, sechs Selen- und acht Sauerstoffatomen auf. Das Kation nimmt dabei die zentrale Position ein. Die anderen Atome des Clusters sind in unterschiedlicher Entfernung darum angeordnet. Rb(1) befindet sich auf einem Inversionszentrum (spezielle Lage *Id*), so dass sich der anionische Teil des Komplexes, ein Octaoxidohexaselenidododekaplumbat, aus der Hälfte der Atome (allgemeine Lagen *2i*) durch Symmetrieoperation generieren lässt. In Abb. 42 (links) ist das anionische $[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8]^{3-}$ -Strukturelement des Ammoniakats $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$ gezeigt. Die Bildunterschrift stellt die Werte für die Längen der eingezeichneten Bindungen zusammen. Rechts in der Abb. 42 finden sich die homoatomaren Anordnungen der Atome zu Polyedern um das zentrale Rubidiumkation.

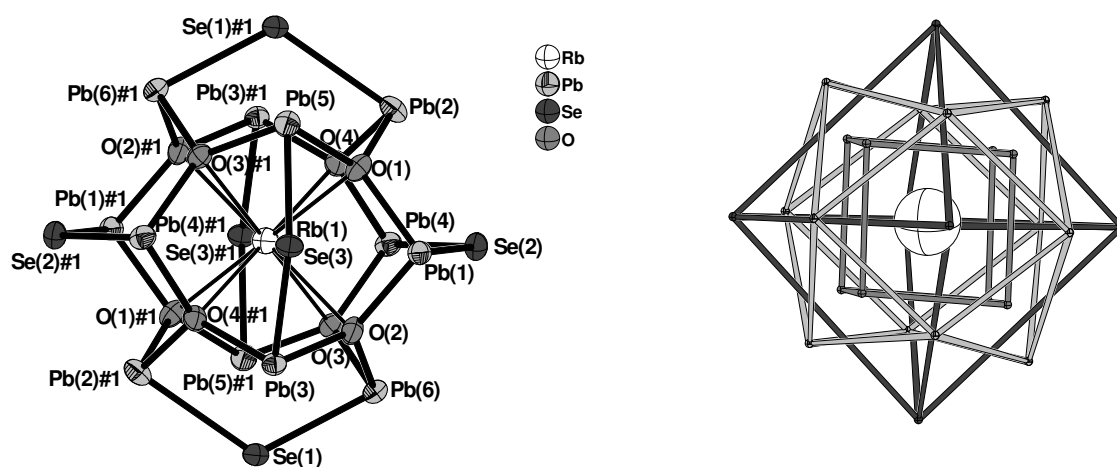


Abb. 42: $[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8]^{3-}$ -Anion der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$ (links) und homoatomare Polyederanordnung der beteiligten Atome zum Vergleich (rechts);

Schwingungsellipsoide mit 50 %; Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Abstände [\AA]: $\text{Rb}(1) - \text{O}(1) = 2.841(8)$, $\text{Rb}(1) - \text{O}(2) = 2.945(9)$, $\text{Rb}(1) - \text{O}(3) = 2.862(8)$, $\text{Rb}(1) - \text{O}(4) = 2.779(9)$, $\text{Pb}(1) - \text{Se}(2) = 2.870(2)$, $\text{Pb}(2) - \text{Se}(1)\#1 = 2.988(2)$, $\text{Pb}(3) - \text{Se}(3) = 2.840(1)$, $\text{Pb}(4) - \text{Se}(2) = 2.906(2)$, $\text{Pb}(5) - \text{Se}(3) = 2.893(2)$, $\text{Pb}(6) - \text{Se}(1) = 2.789(2)$, $\text{Pb}(1) - \text{O}(1) = 2.248(8)$, $\text{Pb}(1) - \text{O}(2) = 2.218(8)$, $\text{Pb}(2) - \text{O}(1) = 2.20(1)$, $\text{Pb}(2) - \text{O}(4) = 2.209(7)$, $\text{Pb}(3) - \text{O}(2) = 2.28(1)$, $\text{Pb}(3) - \text{O}(4)\#1 = 2.210(8)$, $\text{Pb}(4) - \text{O}(3) = 2.273(9)$, $\text{Pb}(4) - \text{O}(4) = 2.250(8)$, $\text{Pb}(5) - \text{O}(1) = 2.239(9)$, $\text{Pb}(5) - \text{O}(3)\#1 = 2.199(8)$, $\text{Pb}(6) - \text{O}(2) = 2.203(8)$, $\text{Pb}(6) - \text{O}(3) = 2.219(9)$; Symmetrieoperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: $\#1 = -x+3, -y+2, -z+2$.

In erster Umgebung koordinieren acht verzerrt kubisch angeordnete Sauerstoffatome das Alkalimetallion im Abstand von 2.779(9) bis 2.945(9) Å. Nahezu kuboktaedrisch sind die vom Rubidiumion weiter entfernt liegenden Bleiatome angeordnet. Die äußere Schale des Clusters bilden die Selenatome in Form eines verzerrten Oktaeders. Die räumliche Anordnung der Atome innerhalb der $[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8]^{3-}$ -Einheit zu homoatomaren Polyedern ist um so bemerkenswerter, da die Atome kovalent aneinander gebunden sind und somit die Werte für Bindungslängen und –Winkel nur innerhalb eines eingeschränkten Bereichs variabel sind.

Das elektronenpräzise Octaoxidohexaselenidododekaplumbatanion des $[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8]^{3-}$ -Clusters kann als Kondensationsprodukt von zwölf $[\text{PbO}_2\text{Se}]^{4-}$ -Anionen betrachtet werden. Dies soll Abb. 43 illustrieren, in der das Anion (rechts) mit einer Vergrößerung der monomeren Baueinheit (links) dargestellt ist. Die Verknüpfung findet über alle Ecken der Trichalkogenidomonoplumbate statt, wobei jedes Selenatom zwei Monomere verknüpft und jedes Sauerstoffatom drei, also entsprechend: $^0[\text{Pb}_{12}\text{Se}_{12/2}\text{O}_{24/3}]^{4-}$. Summa summarum kommen demzufolge jedem der vorhandenen acht Sauerstoffatome formal eine positive, und jedem der zwölf Bleiatome eine negative Formalladung zu. Gemeinsam mit dem positiv geladenen Rubidiumion in der Mitte ergibt sich ein dreifach negativ geladener $[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8]^{3-}$ -Cluster.

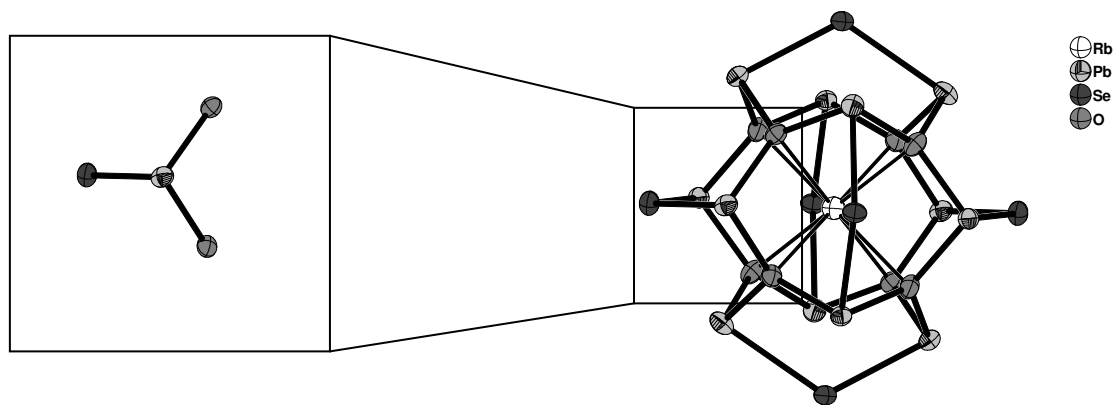


Abb. 43: $[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8]^{3-}$ Anion (rechts) mit Vergrößerung der monomeren Einheit $[\text{PbO}_2\text{Se}]^{4-}$ (links); Schwingungsellipsoide mit 50 %.

Die Pb–Se-Bindungslängen reichen von 2.789(2) bis 2.988(2) Å. Sie stimmen gut mit denen des analogen Anions in $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{KPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 16\text{NH}_3$ ^[73] (Mittelwert: 2.8360(8) Å) überein, ebenso wie mit den Werten für die Bindungen zu den an je zwei Bleiatome gebundenen Selenatomen der Anionen cis- (2.818 Å) und trans- $[\text{Pb}_2\text{Se}_4]^{4-}$ (2.814 Å) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Se}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ ^[19] und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Se}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ^[19]. Erwartungsgemäß kann eine Bindungsaufweitung gegenüber solchen mit exo-ständigen gebundenen Chalkogenatomen festgestellt werden (2.698 Å in cis- und 2.694 Å in trans- $[\text{Pb}_2\text{Se}_4]^{4-}$), wie z. B. auch der Vergleich mit den Werten monomerer Selenidoplumbationen in $[\text{Li}(\text{NH}_3)]_4\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ (2.744(2), 2.792(2) und 2.751(1) Å) und in $\text{Rb}_4\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ (2.750(1) Å) ^[73] zeigt. Gleiches gilt für die Pb–O-Bindungslängen. Sie betragen im hier vorgestellten Ammoniakat 2.199(8) bis 2.28(1) Å, in $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{KPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 16\text{NH}_3$ durchschnittlich 2.219(5) Å und im Trioxidomonoplumbation der Verbindung Rb_4PbO_3 ^[57] lediglich 2.17 Å.

Sind sich die Anionencluster der Ammoniakatate $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$ und $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{KPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 16\text{NH}_3$ beim Vergleich der Pb–Se- und Pb–O-Bindungslängen sehr ähnlich, finden sich dagegen im Schnitt größere Abstände zwischen den zentral positionierten Rubidiumion und den koordinierenden Sauerstoffatomen (2.779(9)–2.945(9) Å) der einen, als zwischen Kaliumkation und Sauerstoffatomen der anderen Verbindung (2.733(4)–2.822(5) Å). Dies allein ist nicht bemerkenswert, bedenkt man den Unterschied der Alkalimetallionen im Ionenradius (Rb^+ mit KOZ=8: 1.75 Å; K^+ mit KOZ=8: 1.65 Å) ^[77]. Die Tatsache, dass sich dies allerdings nicht auf die Gesamtausdehnung der $[\text{APb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8]^{3-}$ -Cluster auswirkt, kann nur mit der Weichheit der Bindungswinkel begründet werden. Die Winkel der Bindungen um die Se-Atome nehmen ebenso wie die O–Pb–O-Winkel im Rb-Analogon (118.1, 95.46°) etwas größere Werte als in der K-Spezies (116.7, 92.9°) an.

Als Gegenionen zum $[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8]^{3-}$ -Cluster treten in der Titelverbindung ein $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]^+$ - und zwei $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_3]^+$ -Komplexe auf. Das Rubidiumkation Rb(2) sitzt auf einem Inversionszentrum (spezielle Lage *1b*) und befindet sich nahezu im Zentrum eines 18-Krone-6 Moleküls, von dessen sechs Sauerstoffatomen es im Abstand von 2.819(9) bis 2.905(8) Å koordiniert wird. Darüber hinaus verfügt es über zwei Kontakte zu zwei 3.06(1) Å entfernt liegenden Ammoniakmolekülen. Das Rb(3)-Ion (allgemeine Lage) wird ebenfalls von den sechs Sauerstoffatomen eines 18-Krone-6-Moleküls koordiniert. Allerdings ist es aus dem Zentrum des Kronenethermoleküls um 1.313 Å ausgelenkt. Die Rb–O-Abstände nehmen Werte von 2.972(8) bis 3.26(1) Å an. Zusätzlich

wird es von drei Ammoniakmolekülen koordiniert. Die entsprechenden Abstände betragen 3.13(1), 3.28(2) und 3.47(2) Å. Abb. 44 zeigt die beiden unterschiedlichen Kationenkomplexe.

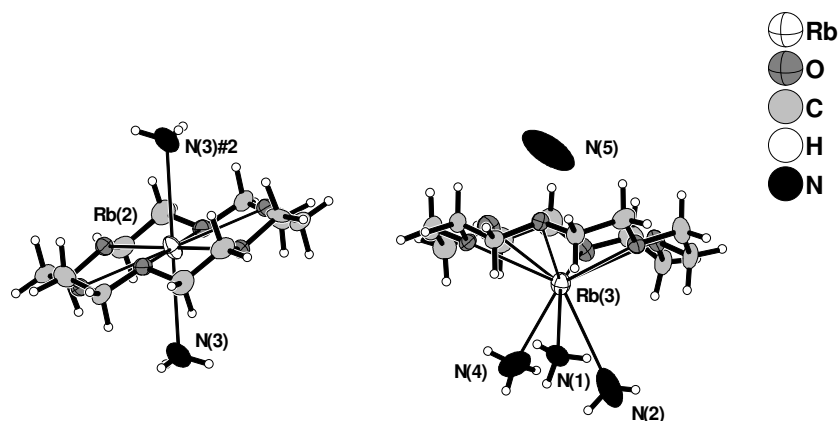


Abb. 44: $[Rb(18\text{-Krone-6})(NH_3)_2]^+$ -Komplex (links) und $[Rb(18\text{-Krone-6})(NH_3)_3]^+$ -Komplex (rechts) mit zusätzlich eingezeichnetem Ammoniakmolekül der Verbindung $[Rb(18\text{-Krone-6})]_3[RbPb_{12}Se_6O_8] \cdot 10NH_3$; Schwingungsellipsoide mit 50 %; Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Abstände [Å]: $Rb(2) - O = 2.819(9) - 2.905(8)$, $Rb(2) - N(3) = 3.06(1)$, $Rb(3) - O = 2.972(8) - 3.26(1)$, $Rb(3) - N(1) = 3.13(1)$, $Rb(3) - N(2) = 3.28(2)$, $Rb(3) - N(4) = 3.47(2)$; Symmetrioperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #2 = $-x+4, -y+2, -z+1$.

Die bezüglich starker Wechselwirkungen isoliert vorliegenden Anionencluster sind über $Se \cdots H$ -Brückenbindungen mit den $[Rb(18\text{-Krone-6})(NH_3)_3]^+$ -Komplexen verknüpft. Abb. 45 zeigt diese Kontakte und die daraus resultierenden eindimensionalen Anionen-Kationen-Stränge entlang der kristallographischen a -Achse. Dabei bilden zwei H-Atome (H1c, H1e) von einem Ammoniakmolekül $N(1)H_3$ Brückenbindungen zu den Selenatomen $Se(1)$ und $Se(3)$ verschiedener Clusteranionen aus und verbrücken diese somit. Darüber hinaus konnte eine $Se \cdots H$ -Brückenbindung zwischen $N(4)H_3$ und $Se(1)$ lokalisiert werden. Tab. 20 stellt die relevanten Abstände und Winkel zusammen.

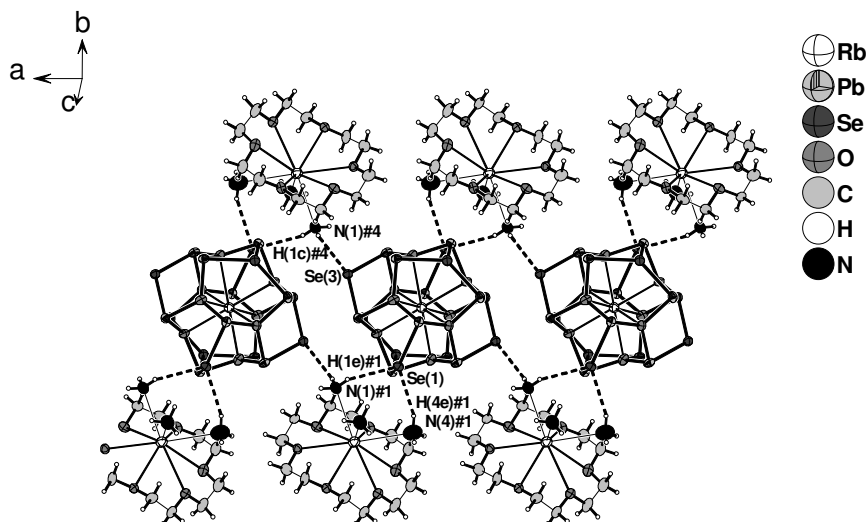


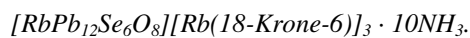
Abb. 45: Ausschnitt eines durch $\text{Se}\cdots\text{H}$ -Brückenbindung gebildeten Stranges in



Schwingungsellipsoide mit 50 %; Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $-x+3, -y+2, -z+2$; #4 = $x+1, y, z$.

D – H...A	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	$\angle(\text{D} - \text{H}\cdots\text{A}) [^\circ]$
N(1)#4 – H(1c)#4...Se(3)	2.902	3.701	147
N(1)#1 – H(1e)#1...Se(1)	2.868	3.712	155
N(4)#1 – H(4e)#1...Se(1)	2.797	3.635	154
N(5) – H(X)...O(18-Krone-6)		3.26-3.520	

Tab. 20: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung



Schließlich kann noch von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem nicht an ein Alkalimetall koordinierenden Ammoniakmolekül N(5)H₃ und den drei Sauerstoffatomen eines 18-Krone-6-Moleküls ausgegangen werden. Da allerdings die H-Atome an N(5) nicht lokalisiert werden konnten, muss mit den kurzen Donor-Akzeptor-Abständen (Tab. 20) und der für diese Wechselwirkungen typischen Position des Ammoniakmoleküls (Abb. 44) über der Molekülebene des 18-Krone-6-Moleküls argumentiert werden.

Abb. 46 zeigt abschließend zur Beschreibung einen Strukturausschnitt des Ammoniakats $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$ mit Projektion der Elementarzelle auf die bc -Ebene.

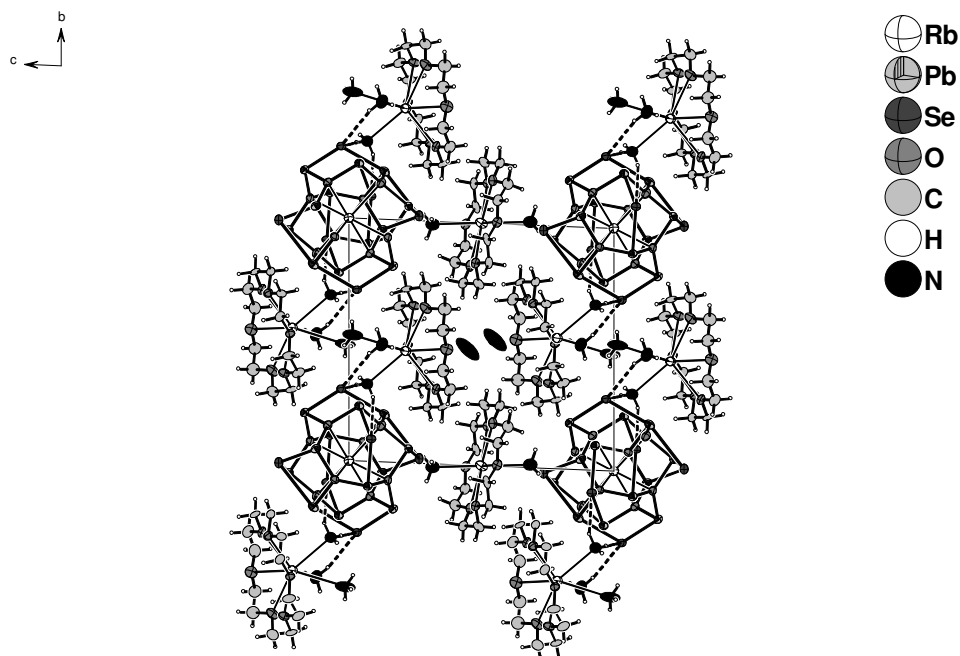


Abb. 46: Strukturausschnitt der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$ in Blickrichtung a ; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.2.17 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

1.000 g (1.527 mmol) der binären Phase Bi_2Se_3 , 0.011 g (1.585 mmol) Li und 0.404 g (1.528 mmol) 18-Krone-6 wurden eingewogen und darauf ca. 30 ml Ammoniak kondensiert. Aus der braun gefärbten Reaktionslösung konnten nach ca. drei Monaten Lagerung rote Kristalle von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ isoliert und röntgenographisch untersucht werden.

Die Lösung der Struktur der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ gelang unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der triklinen Raumgruppe $P \bar{1}$. Nach anisotroper Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome folgte eine empirische Absorptionskorrektur des Datensatzes unter Verwendung des Programms PLATON (DELrefABS) ^[34]. Die Wasserstoffatome aller Ammoniakmoleküle wurden mittels Differenzfouriersynthese ermittelt und isotrop verfeinert. Zum Schluss erfolgten mittels PLATON ^[34] eine Symmetrieüberprüfung (ADDSYM) und ein Test auf vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen (CALC HBOND).

In Tab. 21 sind die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ zusammengefasst.

Summenformel	$\text{Li}_3\text{BiSe}_3\text{N}_{15}\text{H}_{45}$
molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	722.19
Kristallgröße/ mm	0.2 x 0.2 x 0.2
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter	
$a/\text{\AA}$	10.400(2)
$b/\text{\AA}$	13.530(3)
$c/\text{\AA}$	19.850(4)
$\alpha/^\circ$	98.86(3)
$\beta/^\circ$	97.52(3)
$\gamma/^\circ$	100.10(3)
Volumen/ \AA^3	2681.0(9)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.789
Absorptionskorrektur	DELrefABS ^[34]
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	10.661
$F(000)$	1376
Detektorabstand/ mm	60
Belichtungszeit/ min	4
φ - Inkrement/ $^\circ$	1
θ - Bereich/ $^\circ$	2.38 – 27.97
Vollständigkeit gegenüber θ / %	92.5
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	46908/ 11941
R_{int}	0.0477
Parameters/ Restraints	757/ 0
R_1 ($I > 2\sigma(I)$), wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0205, 0.0357
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.0382, 0.0379
GooF ²	0.816
Restelektronendichte/ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.732/ –0.649

Tab. 21: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

Strukturbeschreibung

In der asymmetrischen Einheit der Verbindung befinden sich zwei $[\text{BiSe}_3]^{3-}$ -Anionen, sechs Lithiumtetraamminkomplexe und sechs Moleküle Ammoniak. Alle Atome liegen auf allgemeinen Lagen ($2i$) der Raumgruppe $P\bar{1}$. Als Formeleinheit wurde die halbe asymmetrische Einheit gewählt.

Die Anionen sind verzerrt trigonal pyramidal mit den Bismutatomen jeweils in den apikalen Positionen aufgebaut. Die Ladungen werden formal den Chalkogenatomen zugeschrieben. Die Triselenidomonobismutationen liegen in der Struktur isoliert vor.

Abb. 47 zeigt die symmetrieunabhängigen $[\text{BiSe}_3]^{3-}$ -Anionen, wobei der Bildunterschrift die dazugehörigen Bindungslängen und -winkel entnommen werden können.

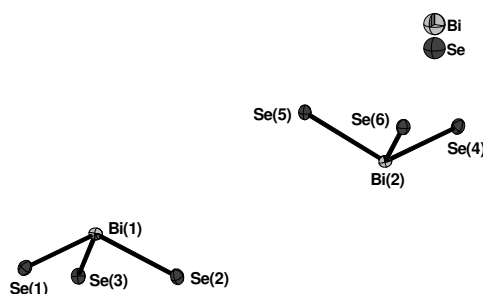


Abb. 47: Symmetrieunabhängige $[\text{BiSe}_3]^{3-}$ -Anionen in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $\text{Bi}(1) - \text{Se}(1) = 2.687(1)$, $\text{Bi}(1) - \text{Se}(2) = 2.6536(9)$, $\text{Bi}(1) - \text{Se}(3) = 2.6695(9)$, $\text{Bi}(2) - \text{Se}(4) = 2.681(1)$, $\text{Bi}(2) - \text{Se}(5) = 2.6833(9)$, $\text{Bi}(2) - \text{Se}(6) = 2.6591(8)$, $\text{Se}(1) - \text{Bi}(1) - \text{Se}(2) = 104.98(3)$, $\text{Se}(1) - \text{Bi}(1) - \text{Se}(3) = 104.70(3)$, $\text{Se}(2) - \text{Bi}(1) - \text{Se}(3) = 103.87(2)$, $\text{Se}(4) - \text{Bi}(2) - \text{Se}(5) = 105.53(3)$, $\text{Se}(4) - \text{Bi}(2) - \text{Se}(6) = 105.02(3)$, $\text{Se}(5) - \text{Bi}(2) - \text{Se}(6) = 103.59(2)$.

Die Bi–Se-Bindungslängen betragen durchschnittlich $2.6722(9) \text{ \AA}$ und die Se–Bi–Se-Bindungswinkel nehmen im Schnitt den Wert $104.62(3)^\circ$ an. In den ternären Phasen A_3BiSe_3 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) ^[11, 12], in denen das Anion über Kontakte zu den vorhandenen Gegenionen verfügt, finden sich mit 2.658 , 2.658 und 2.652 \AA etwas kürzere Bindungslängen. Mit dem Argument, dass diese Wechselwirkungen zu einer Verringerung der Ladungsdichte des Anions und damit zu einer geringeren Coulombabstoßung führen, kann dies verstanden werden. Die kürzesten Bi–Bi-Abstände lassen sich immer zwischen den Bismutatomen

symmetrieäquivalenter Selenobismutatatanionen ausmachen und nehmen für Bi(1)–Bi(1) bzw. für Bi(2)–Bi(2) die Werte 4.128 Å und 4.115 Å an. Die entsprechenden Anionen sind immer gestaffelt bezüglich der Bi–Bi-Kante angeordnet.

Als Gegenionen treten in der Verbindung Lithiumtetraamminkomplexe auf. Die entsprechenden Li–N-Abstände liegen im Wertebereich von 2.071(8) bis 2.129(7) Å. Die N–Li–N-Winkel betragen 101.1(3) bis 126.5(4)°. Abb. 48 zeigt die Elementarzelle der Verbindung in Projektion auf die *bc*-Ebene.

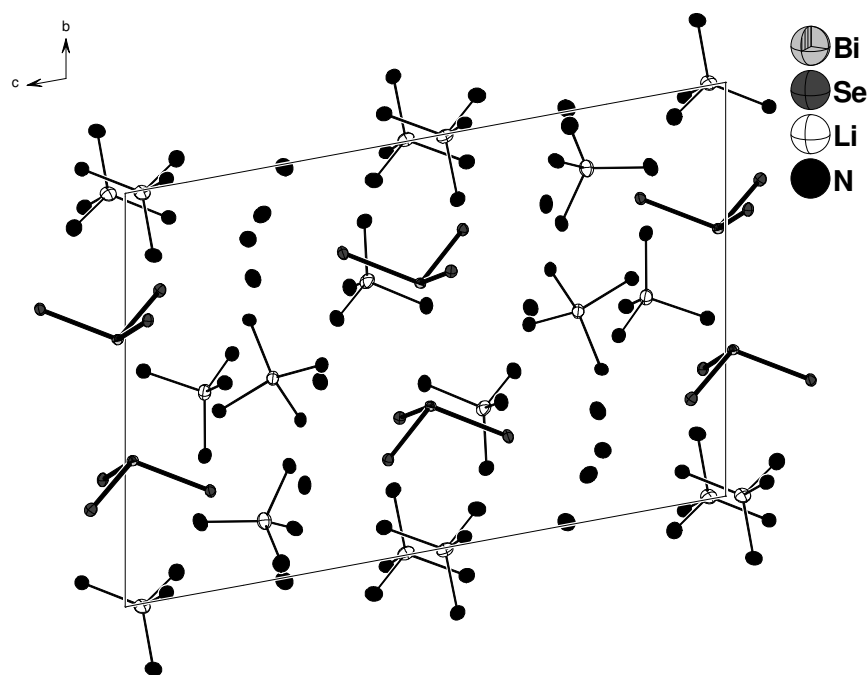


Abb. 48: Elementarzelle der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ in Blickrichtung *a*; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Wie bereits angemerkt, verfügen die $[\text{BiSe}_3]^{3-}$ -Anionen über zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen zu den vorhandenen Ammoniakmolekülen. Abb. 49 illustriert diese und Tab. 22 stellt sie gemeinsam mit den relevanten Abständen und Winkel zusammen.

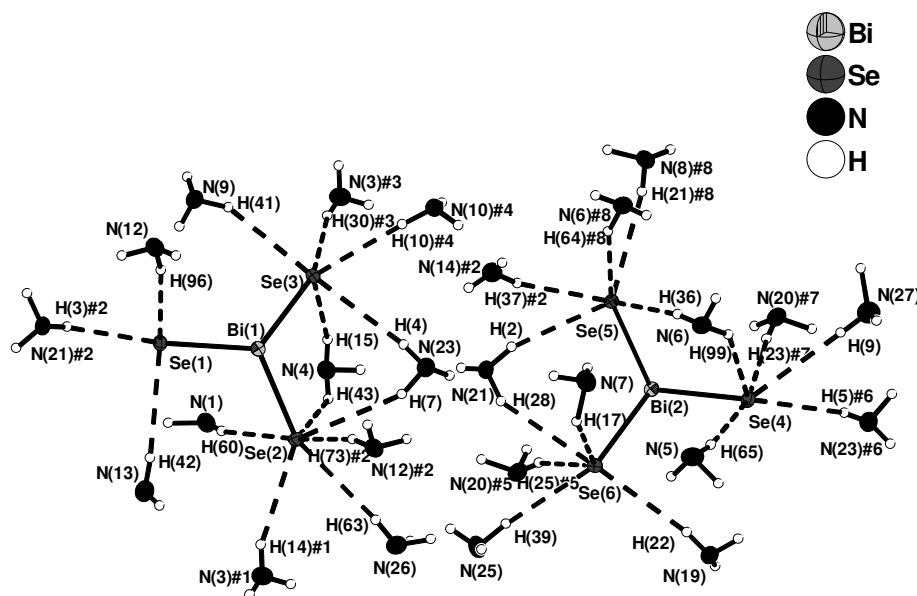


Abb. 49: $\text{Se}\cdots\text{H}$ -Brückenbindungen in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrieeoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $-x, 2-y, -z$; #2 = $-x, 1-y, -z$; #3 = $1-x, 2-y, -z$; #4 = $1-x, 1-y, -z$; #5 = $-1-x, 1-y, -1-z$; #6 = $-x, 1-y, -1-z$; #7 = $1+x, y, z$; #8 = $-x, -y, -1-z$.

D – H \cdots A	d(H \cdots A) [Å]	d(D \cdots A) [Å]	$\angle(\text{D} - \text{H} \cdots \text{A}) [^\circ]$
N(12) – H(96) \cdots Se(1)	2.905	3.739	167.7
N(13) – H(42) \cdots Se(1)	2.939	3.798	165.5
N(21)#2 – H(3)#2 \cdots Se(1)	2.908	3.812	166.3
N(1) – H(6) \cdots Se(2)	2.933	3.736	164.9
N(3)#1 – H(14)#1 \cdots Se(2)	2.836	3.577	156.7
N(4) – H(43) \cdots Se(2)	2.813	3.656	145.7
N(12)#2 – H(73)#2 \cdots Se(2)	2.811	3.755	166.3
N(23) – H(7) \cdots Se(2)	2.919	3.766	153.6
N(26) – H(63) \cdots Se(2)	2.954	3.723	154.5
N(3)#3 – H(30)#3 \cdots Se(3)	2.777	3.619	165.9
N(4) – H(15) \cdots Se(3)	2.696	3.608	161.3
N(9) – H(41) \cdots Se(3)	2.753	3.577	148.4

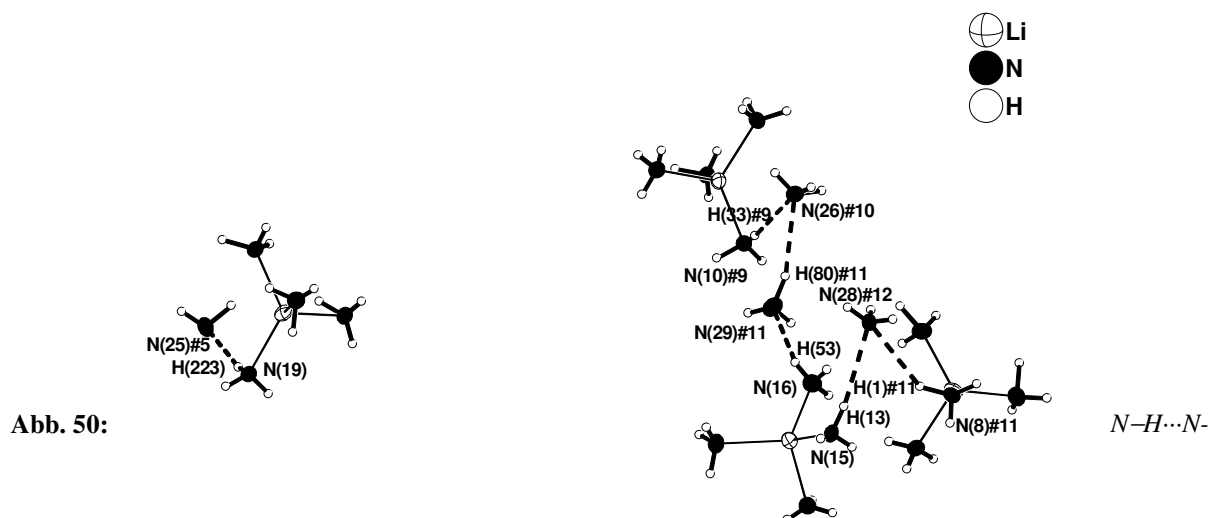
N(10)#4 – H(10)#4...Se(3)	2.652	3.562	174.7
N(23) – H(4)...Se(3)	2.908	3.755	154.3
N(5) – H(65)...Se(4)	2.884	3.645	162.3
N(6) – H(99)...Se(4)	2.871	3.577	138.3
N(20)#7 – H(23)#7...Se(4)	2.943	3.708	162.1
N(23)#6 – H(5)#6...Se(4)	2.916	3.779	165.6
N(27) – H(9)...Se(4)	2.911	3.790	174.6
N(6) – H(36)...Se(5)	2.825	3.652	163.9
N(6)#8 – H(64)#8...Se(5)	2.868	3.702	151.7
N(8)#8 – H(21)#8...Se(5)	2.904	3.710	165.3
N(14)#2 – H(37)#2...Se(5)	2.946	3.790	169.6
N(21) – H(2)...Se(5)	2.787	3.682	156.5
N(7) – H(17)...Se(6)	2.620	3.686	142.0
N(19) – H(22)...Se(6)	2.882	3.685	170.9
N(20)#5 – H(25)#5...Se(6)	2.944	3.839	161.9
N(21) – H(28)...Se(6)	2.942	3.755	149.6
N(25) – H(39)...Se(6)	2.788	3.655	149.7

Tab. 22: Abstände und Winkel der Se...Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $[Li(NH_3)_4]_3BiSe_3 \cdot 3NH_3$.

Die Se...H-Abstände der aufgeführten Brückenbindungen sind gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien (3.1 Å) um 5 bis 10 % verkürzt. Darüber hinaus erfüllen die D–H...A-Winkel zum größten Teil das Kriterium möglichst nahe bei 180° zu liegen.

Auch N–H...N-Brückenbindungen zwischen den an Lithium koordinierenden und den freien Ammoniakmolekülen in der Struktur konnten lokalisiert werden.

Abb. 50 zeigt diese, wobei die dazugehörigen Werte in Tab. 23 zusammengestellt sind.



Brückenbindungen in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$:

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrioperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #5 = $-1-x, 1-y, -1-z$; #9 = $-1+x, 1+y, z$; #10 = $-1-x, 2-y, -z$; #11 = $x, 1+y, 1+z$; #12 = $-1+x, y, z$.

D – H...A	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	$\angle(\text{D} - \text{H} \cdots \text{A}) [^\circ]$
N(19) – H(223)···N(25)#5	2.403	3.238	163.3
N(10)#9 – H(33)#9···N(26)#10	2.541	3.314	166.4
N(29)#11–H(80)#11···N(26)#10	2.401	3.368	158.3
N(16) – H(53)···N(29)#11	2.588	3.386	155.2
N(15) – H(13)···N(28)#12	2.531	3.374	166.3
N(8)#11 – H(1)#11···N(28)#12	2.462	3.314	144.7

Tab. 23: Abstände und Winkel der N–H...N Brückenbindungen in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

3.2.18 Darstellung und Charakterisierung von $\text{K(18-Krone-6)[K}_2\text{(18-K-6)]}_{0.5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Für die Synthese wurden 1.000 g (1.527 mmol) der binären Phase Bi_2Se_3 , 0.060 g (1.535 mmol) K und 0.404 g (1.528 mmol) 18-Krone-6 eingewogen und anschließend ca. 30 ml Ammoniak aufkondensiert. Am darauf folgenden Tag war die Reaktionslösung bereits bräunlich gefärbt. Nach einer Lagerzeit des Ansatzes von ca. zwei Monaten konnten orangefarbene Kristalle von $\text{K(18-Krone-6)[K}_2\text{(18-K-6)]}_{0.5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$ isoliert und röntgenographisch untersucht werden.

Die Titelverbindung konnte auch aus einer Lösung isoliert werden, für die 0.317 g (0.484 mmol) Bi_2Se_3 , 0.500 g (0.485 mmol) K_5Bi_4 und 0.128 g (0.484 mmol) 18-Krone-6 eingewogen und ca. 30 ml Ammoniak aufkondensiert wurden. Hier hatten sich nach einer Lagerzeit des Reaktionsansatzes von ca. drei Monaten orange Kristalle des Ammoniakats gebildet.

Die Struktur der Verbindung $\text{K(18-Krone-6)[K}_2\text{(18-K-6)]}_{0.5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$ konnte unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe $C 2/m$ gelöst werden. Anschließend folgte die anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome, wobei für das Stickstoffatom N(2), welches auf der speziellen Lage $2c$ liegt, der Besetzungsfaktor freigegeben wurde. Es ergab sich eine Besetzung von 0.23. Der Datensatz wurde empirisch unter Verwendung des Programms PLATON (DElrefABS) ^[34] absorptionskorrigiert. Die Wasserstoffatome der 18-Krone-6-Moleküle wurden mittels geeigneter Reitermodelle (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die H-Atome an N(1) und N(2) konnten durch Differenzfouriersynthese ermittelt und zum Teil frei, zum Teil unter Festhalten des isotropen Auslenkungsparameters verfeinert werden. Die Wasserstoffatome an N(2) konnten nicht lokalisiert werden. Die Summenformel und die molare Masse wurden entsprechend angepasst. Am Ende der Verfeinerung wurde mittels PLATON (ADDSYM) ^[34] die Symmetrie überprüft und auf Vorhandensein etwaiger Wasserstoffbrückenbindungen (CALC HBOND) getestet.

In Tab. 24 sind die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $\text{K(18-Krone-6)[K}_2\text{(18-K-6)]}_{0.5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$ aufgelistet.

Summenformel	$\text{K}_3\text{BiSe}_3\text{C}_{18}\text{O}_9\text{N}_{2.5}\text{H}_{43.5}$
molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1002.21
Kristallgröße/ mm	0.05 x 0.05 x 0.05
Kristallfarbe	orangerot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C 2/m$
Zellparameter	
$a/\text{\AA}$	23.655(5)
$b/\text{\AA}$	14.043(3)
$c/\text{\AA}$	10.318(2)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	100.47(3)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ \AA^3	3370(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.972
Absorptionskorrektur	DELrefABS ^[34]
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	8.884
$F(000)$	963
Detektorabstand/ mm	60
Belichtungszeit/ min	5
φ - Inkrement/ $^\circ$	0.8
θ - Bereich/ $^\circ$	2.50 – 27.96
Vollständigkeit gegenüber $\theta/ \%$	99.6
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	22864/ 4199
R_{int}	0.0632
Parameters/ Restraints	205/ 0
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0271, 0.0673
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.0313, 0.0684
GooF ²	1.047
Restelektronendichte/ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.038/ –1.504

Tab. 24: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$.

Strukturbeschreibung

In der asymmetrischen Einheit der Verbindung befinden sich ein Bismutatatom (spezielle Lage $4i$), zwei Selen- (spezielle Lage $4i$ und allgemeine Lage $8j$), drei Kalium- (spezielle Lagen $4i$ und $4e$) und sechs Sauerstoffatome (drei auf speziellen Lagen ($4i$) und drei allgemein), sowie neun CH_2 -Gruppen (allgemeine Lagen) und 2.5 Ammoniakmoleküle ($4i$ und $2c$).

Als anionische Komponente beinhaltet die Titelverbindung ein verzerrt trigonal pyramidal aufgebautes $[\text{BiSe}_3]^{3-}$ -Anion, das sich kristallographisch durch Spiegelung von Se(1) an einer durch die Atome Bi(1) und Se(2) verlaufenden Spiegelebene generiert. Das Triselenidomonobismutat ist gemeinsam mit seiner Kaliumkoordination in Abb. 51 (links) gezeigt. Zum Vergleich befindet sich in der Darstellung rechts daneben das Anion der ternären Phase K_3BiSe_3 ^[11] und dessen Umgebung. Der Bildunterschrift können Bindungsabstände und –winkel entnommen werden.

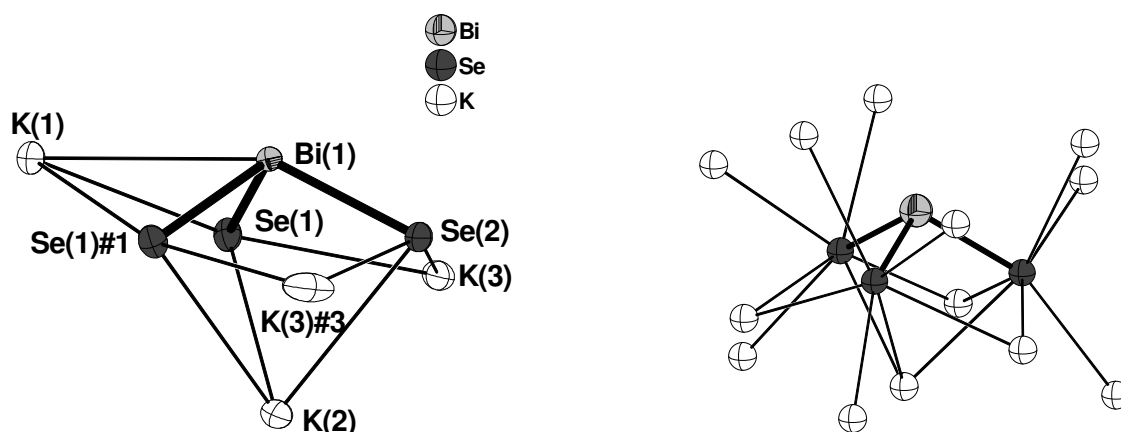


Abb. 51: $[\text{BiSe}_3]^{3-}$ -Anion und dessen Kaliumkoordinationssphäre in $\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$ (links) und in K_3BiSe_3 (rechts) ^[11];

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]:
 $\text{Bi}(1) - \text{Se}(1) = 2.6633(6)$, $\text{Bi}(1) - \text{Se}(2) = 2.635(1)$, $\text{Bi}(1) - \text{K}(1) = 3.768(2)$, $\text{Se}(1) - \text{K}(1) = 3.442(1)$, $\text{Se}(1) - \text{K}(2) = 3.607(1)$, $\text{Se}(1) - \text{K}(3) = 3.3185(9)$, $\text{Se}(2) - \text{K}(2) = 3.518(2)$, $\text{Se}(2) - \text{K}(3) = 3.6480(7)$, $\text{Se}(1) - \text{Bi}(1) - \text{Se}(1)\#1 = 98.41(2)$, $\text{Se}(1) - \text{Bi}(1) - \text{Se}(2) = 102.69(2)$; Symmetrioperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $x, -y, z$; #3 = $-x+0.5, y-0.5, -z$.

Die Bi–Se-Bindungen sind im Ammoniakat mit durchschnittlich $2.654(1)$ Å nahezu gleich lang wie die in K_3BiSe_3 (2.658 Å). Auch die Se–Bi–Se-Bindungswinkel stimmen mit

K(3) verknüpft die Anionen untereinander. Die aus diesen Wechselwirkungen resultierenden $^1_\infty[\text{K}_3\text{BiSe}_3]$ -Zick-Zack-Ketten verlaufen in Richtung der kristallographischen b -Achse und sind in Abb. 52 wiedergegeben.

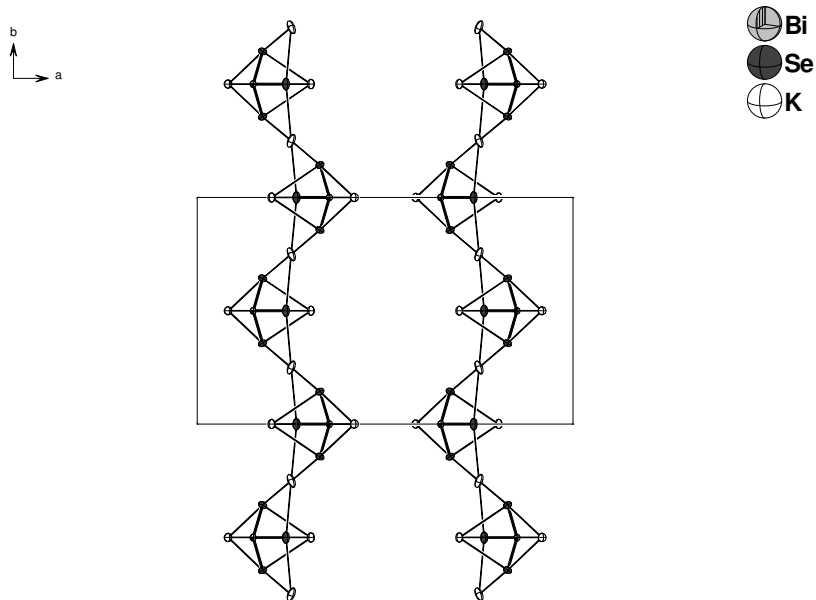


Abb. 52: Parallel zu *b*-Achse verlaufende ${}^1[K_3BiSe_3]$ -Zick-Zack-Ketten in $K(18\text{-Krone-}6)[K_2(18\text{-K-}6)]_{0.5}KBiSe_3 \cdot 2.5NH_3$; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Neben den eben genannten Anionen-Kationen-, treten im Ammoniakat auch zahlreiche Ion-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Kationen und 18-Krone-6- sowie Ammoniakmolekülen auf. Diese sind in Abb. 52 dargestellt, die die Koordination der Kationen illustrieren soll.

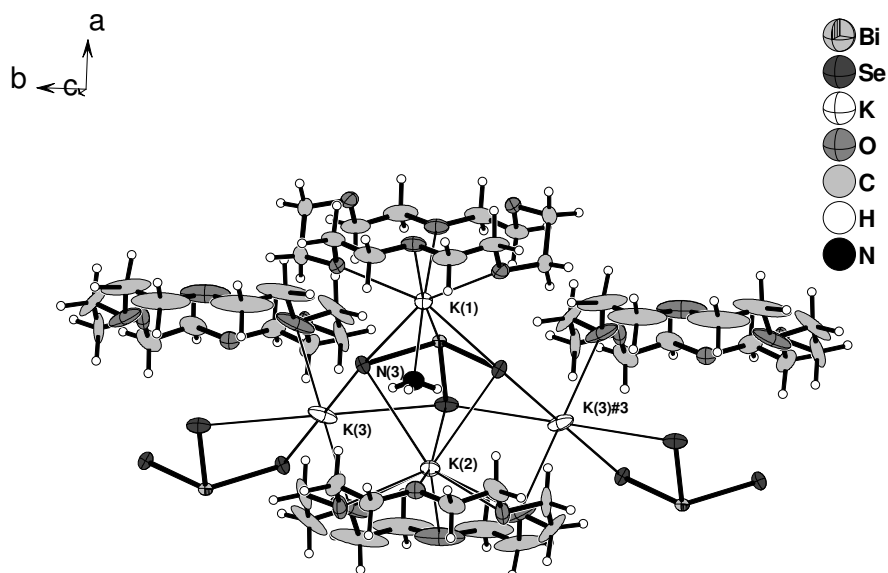


Abb. 53: Koordinative Umgebung der Kaliumkationen in $K(18\text{-Krone-6})[K_2(18\text{-K-6})]_{0.5}KBiSe_3 \cdot 2.5NH_3$; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrieoperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #3 = $-x+0.5, y-0.5, -z$.

K(1) ist zusätzlich zu den drei Kontakten zum Triselenidobismutatanion noch an ein Ammoniakmolekül (K–N-Abstand: 2.778(6) Å) und an vier Sauerstoffatome eines 18-Krone-6-Moleküls im Abstand von 2.856(3) bis 3.108(4) Å gebunden. Es ist aus Mitte des Kronenethers um 1.916 Å ausgelenkt. K(2) besitzt die Koordinationszahl neun und verfügt neben den drei Kontakten zum Anion über sechs weitere zu den sechs Sauerstoffatomen eines 18-Krone-6-Moleküls (2.948(4) – 3.098(3) Å). Die Auslenkung aus dem Zentrum des Chelatliganden beträgt 1.250 Å. Das Kation K(3) ist sechsfach verzerrt oktaedrisch koordiniert. Es verfügt über vier Kontakte zu den Selenatomen zweier $[BiSe_3]^{3-}$ -Anionen. Desweiteren wird es von zwei Sauerstoffatomen zweier 18-Krone-6-Moleküle im Abstand von 2.948(4) Å koordiniert.

Die Wechselwirkung zwischen K(1) und den Sauerstoffatomen eines 18-Krone-6-Moleküls sind dafür verantwortlich, dass die $^1[\text{K}_3\text{BiSe}_3]$ -Zick-Zack-Ketten entlang der kristallographischen a -Achse zu $^2[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{K}_2(\text{18-K-6}))_{0.5}\text{KBiSe}_3]$ -Schichten verknüpft werden. Damit dies möglich ist, muss das verantwortliche Ethermolekül von zwei Kaliumionen koordinierbar sein. Deshalb tritt hier ein Konformationsisomer der energetisch günstigsten Form des 18-Krone-6-Moleküls auf. In Abb. 54 sind exemplarisch die zwei in der Verbindung auftretenden Isomere gezeigt. Die Bindungen zu dem H-Atom und der CH_2 -Gruppe, die bei der Konformationsumwandlung die Plätze tauschen, sind dabei weiß dargestellt.

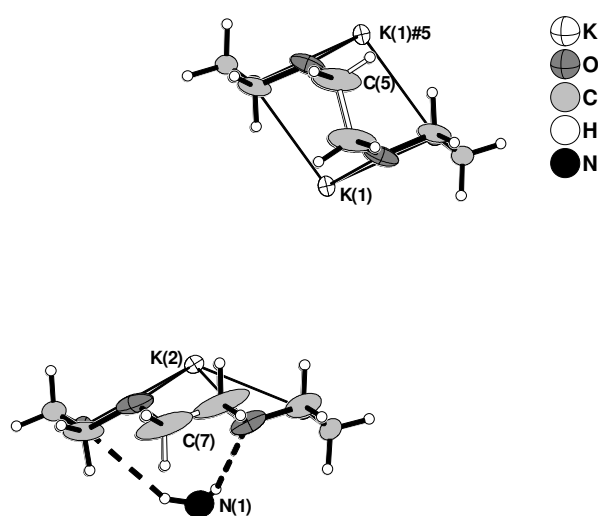


Abb. 54: Vergleich zweier 18-Krone-6-Konformationsisomere der Verbindung

$\text{K}(\text{18-Krone-6})[\text{K}_2(\text{18-K-6})]_{0.5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$ (rechts);

Bindungen zu Atomen, die in den Konformationsisomeren die Plätze tauschen, sind weiß dargestellt; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrieoperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #5 = $-x+1, y, -z+1$.

Abb. 55 zeigt einen Strukturausschnitt mit eingezeichneter Elementarzelle in Projektion auf die ab -Ebene und stellt die ${}^2_{\infty}[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{K}_2(18\text{-K-6}))_{0,5}\text{KBiSe}_3]$ -Schichten des Ammoniakats dar.

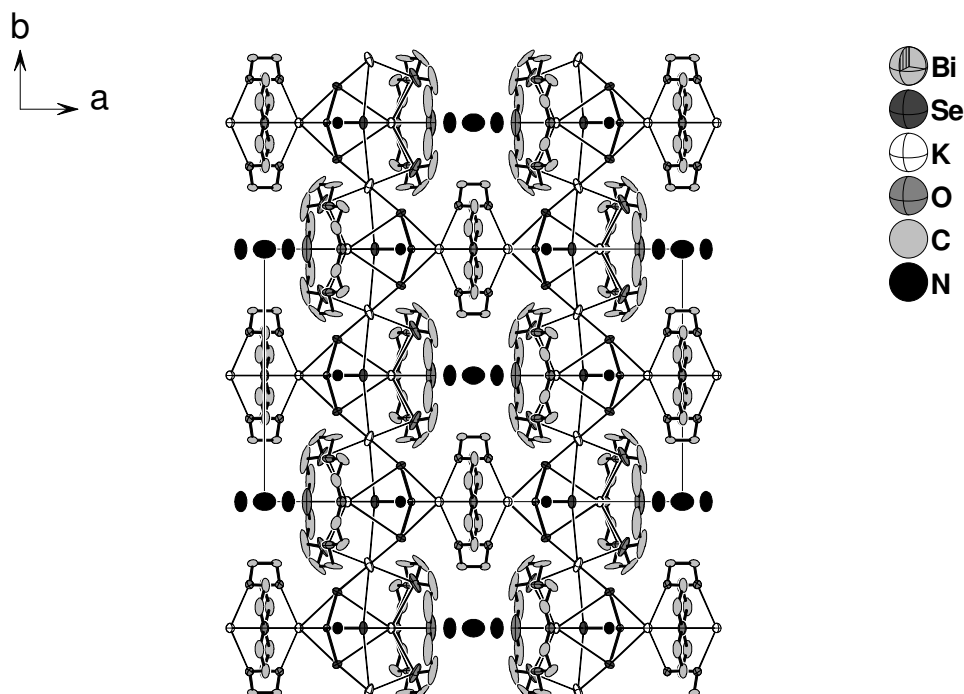


Abb. 55: Ausschnitt aus der Struktur der Verbindung $\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0,5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2,5\text{NH}_3$ in Blickrichtung c ;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Schließlich treten in $\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0,5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2,5\text{NH}_3$ auch Wasserstoffbrückenbindungen auf. Dabei wurden zum einen eine $\text{Se} \cdots \text{H}-\text{N}$ -Brückenbindung zwischen den Atomen $\text{Se}(3)$ und $\text{N}(3)$ lokalisiert. Diese ist in Abb. 56 aus Übersichtlichkeitsgründen separat gezeigt.

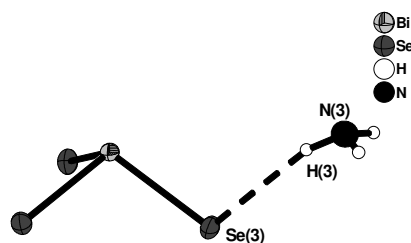


Abb. 56: $\text{Se} \cdots \text{H}$ -Brückenbindungen in der Verbindung $\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0,5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2,5\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Mit einem S \cdots H-Abstand von 2.83 Å liegt eine Abstandsverkürzung um ca. 9 % gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome (3.1 Å) vor. Die relevanten Abstände und Winkel sind in Tab. 25 zusammengestellt.

Weiter konnten Wasserstoffbrücken zwischen dem Ammoniakmolekül N(1)H₃, und drei O-Atomen eines Kronenethermoleküls beobachtet werden (vgl. Abb. 54). Mit einem O \cdots H-Abstand von 2.59 Å ergibt sich eine Abstandsverkürzung gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien (2.72 Å) von 5 %.

Schlussendlich kann aufgrund der kurzen Donor-Akzeptor-Abstände von 3.23 Å noch von einer Wasserstoffbrücke zwischen den Stickstoffatomen N(1) und N(2) zweier Ammoniakmoleküle ausgegangen werden.

D – H \cdots A	d(H \cdots A) [Å]	d(D \cdots A) [Å]	\angle (D – H \cdots A) [°]
N(3) – H(3) \cdots Se(3)	2.829	3.731	165
N(1) – H(1) \cdots O(6)	2.699	3.457	148
N(1) – H(2) \cdots O(4)	2.583	3.339	164
N(2) – H(X) \cdots N(1)		3.23	

Tab. 25: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $K(18\text{-Krone-6})[K_2(18\text{-K-6})]_{0.5}K\text{BiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$.

3.2.19 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsBiSe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Das Ammoniakat $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsBiSe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ konnte aus einem Ansatz in Form roter Kristalle isoliert werden, für den 0.985 g (1.504 mmol) der binären Phase Bi_2Se_3 , 0.2 g (1.505 mmol) Cs und 0.398 g (1.505 mmol) 18-Krone-6 eingewogen wurden. Nach einer Lagerzeit der anfänglich blauen, dann bräunlichen Ammoniaklösung von drei Wochen konnten noch keine Kristalle identifiziert werden. Nach ca. 15 Monaten war es möglich nadelförmige Kristalle von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsBiSe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ zu isolieren und röntgenographisch zu untersuchen.

Der aufgenommene Datensatz zeigt ein Intensität-Rausch-Verhältnis von ca. 2. Allerdings konnte auch nach langer Suche kein besser geeigneter Kristall für die röntgenographische Vermessung gefunden werden.

Die Lösung der Struktur der Verbindung $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsBiSe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ erfolgte unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$. Die anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome gelang nur für die Schweratome Bismut, Cäsium und Selen. Die Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffatome der Verbindung konnten nur unter Zuhilfenahme des Restraintbefehls ISOR verfeinert werden. Die Wasserstoffatome der Kronenethermoleküle wurden mit geeigneten Reitermodellen (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die H-Atome der Ammoniakmoleküle konnten auch aufgrund des schlechten Datensatzes nicht durch Differenzfouriersynthese gefunden werden. Der Datensatz wurde empirisch mit Hilfe des Programms PLATON (DELrefABS) ^[34] absorptionskorrigiert. Die Summenformel und die molare Masse wurden entsprechend angepasst.

Am Ende der Verfeinerung wurde mittels PLATON (ADDSYM) ^[34] die Symmetrie überprüft. In Tab. 26 sind die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsBiSe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ aufgelistet.

Summenformel	Cs ₃ BiSe ₃ C ₂₄ O ₁₂ N ₈ H ₇₂
molare Masse / g·mol ⁻¹	1509.48
Kristallgröße/ mm	0.01 x 0.01 x 0.06
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zellparameter	
<i>a</i> / Å	14.570(3)
<i>b</i> / Å	14.050(3)
<i>c</i> / Å	25.970(5)
α / °	90
β / °	105.60(3)
γ / °	90
Volumen/ Å ³	5120(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte/ g·cm ⁻³	1.927
Absorptionskorrektur	DELrefABS ^[34]
Absorptionskoeffizient/ mm ⁻¹	7.728
<i>F</i> (000)	2776
Detektorabstand/ mm	70
Belichtungszeit/ min	8
φ - Inkrement/ °	0.7
θ - Bereich/ °	2.18 – 26.00
Vollständigkeit gegenüber θ / %	95.0
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	37077/ 9551
<i>R</i> _{int}	0.2471
Parameters/ Restraints	486/ 264
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)), <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.1153, 0.2157
<i>R</i> ₁ (alle Daten), <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.2445, 0.2659
GooF ²	0.958
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	2.016/ -1.502

Tab. 26: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von [Cs(18-Krone-6)]₂CsBiSe₃ · 8NH₃.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsBiSe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ entspricht gleichzeitig einer Formeleinheit und ist in der Elementarzelle viermal enthalten. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen ($4e$) der Raumgruppe $P 2_1/c$. Bei Betrachtung der Zellparameter und der Zusammensetzung lässt sich eine Verwandtschaft zu der in Kapitel 3.2.18, beschriebenen Verbindung $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{K}[\text{BiSe}_3] \cdot 2.5\text{NH}_3$ vermuten. Jene konnte in der c-zentrierten Raumgruppe $C 2/m$ gelöst werden. Die beiden Ammoniakate unterscheiden sich abgesehen vom Alkalimetall hauptsächlich in der Anzahl der enthaltenen Ammoniakmoleküle, deren Einbau in die Struktur vermutlich für den Abstieg in die Raumgruppe $P 2_1/c$ verantwortlich ist. Die nachfolgende Strukturbeschreibung verdeutlicht die Verwandtschaft.

Das in der Titelverbindung enthaltene $[\text{BiSe}_3]^{3-}$ -Anion ist mit seiner Koordinationssphäre in Abb. 57 (links) dargestellt. Zum Vergleich findet sich rechts daneben die Umgebung des Anions in Cs_3BiSe_3 ^[12]. Relevante Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgelistet.

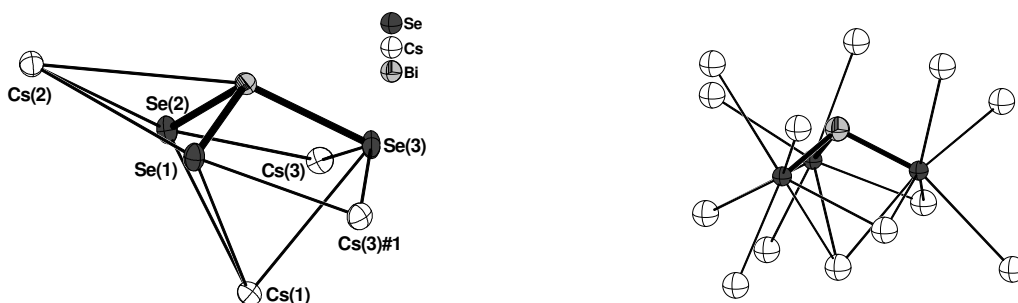


Abb. 57: $[\text{BiSe}_3]^{3-}$ -Anion und dessen Cäsiumkoordinationssphäre in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsBiSe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ (links) und in Cs_3BiSe_3 (rechts);

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]:
 $\text{Bi}(1) - \text{Se}(1) = 2.626(4)$, $\text{Bi}(1) - \text{Se}(2) = 2.637(4)$, $\text{Bi}(1) - \text{Se}(3) = 2.682(3)$, $\text{Bi}(1) - \text{Cs}(1) = 4.151(2)$, $\text{Se}(1) - \text{Cs}(1) = 3.810(4)$, $\text{Se}(1) - \text{Cs}(2) = 3.779(4)$, $\text{Se}(1) - \text{Cs}(3)\#1 = 3.499(4)$, $\text{Se}(2) - \text{Cs}(1) = 3.749(4)$, $\text{Se}(2) - \text{Cs}(2) = 3.944(4)$, $\text{Se}(2) - \text{Cs}(3) = 3.524(4)$, $\text{Se}(3) - \text{Cs}(1) = 3.658(4)$, $\text{Se}(3) - \text{Cs}(3) = 3.636(4)$, $\angle \text{Se}(1) - \text{Bi}(1) - \text{Se}(2) = 100.6(1)$, $\angle \text{Se}(1) - \text{Bi}(1) - \text{Se}(3) = 102.5(1)$, $\angle \text{Se}(2) - \text{Bi}(1) - \text{Se}(3) = 104.2(1)$; Symmetrioperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $-x+1, y-0.5, -z+1.5$.

Das Triselenidomonobismutation ist, wie in der zuvor beschriebenen Verbindung, verzerrt trigonal pyramidal aufgebaut, mit dem Unterschied, dass in diesem Fall keine Spiegelebene durch das Molekül verläuft. Die Bi–Se-Abstände darin sind mit durchschnittlich 2.648(4) Å erwartungsgemäß etwas kürzer als in den Anionen des Ammoniakats $\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$ (2.654(1) Å) und von Cs_3BiSe_3 (2.655(3) Å). Begründung findet dies im ersten Fall in den gegenüber Kaliumkationen schwächer gebundenen Cs^+ -Ionen und im zweiten Fall in der geringeren Koordinationszahl des Triselenidomonobismutatations gegenüber der ternären Phase. Der Einbau von Ammoniak- und Kronenethermolekülen in die Struktur führt dazu, dass statt 13 Kationen (Cs–Se-Abstände: 3.499(4) – 3.944(4) Å) im Solvat lediglich vier Cäsiumionen im Abstand von 3.499(4) bis 4.151(2) Å an das Anion gebunden sind.

Die Anordnung der Cäsiumionen um $[\text{BiSe}_3]^{4-}$ entspricht dabei der der Kationen in $\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$. Cs(1) kommt unterhalb der von den Selenatomen aufgespannten Dreiecksfläche zum liegen und verbindet die drei Chalkogenatome. Cs(2) ist η^3 -artig an das Bismutatatom und zwei Selenatome gebunden, und die beiden Cs(3)-Ionen überbrücken jeweils zwei Selenatome. Da das letztgenannte Kation jeweils zwei Anionen derartig koordiniert, resultieren eindimensionale $^1[\text{Cs}_3\text{BiSe}_3]$ -Zick-Zack-Ketten, die entlang der kristallographischen b -Achse verlaufen (vgl. Abb. 58).

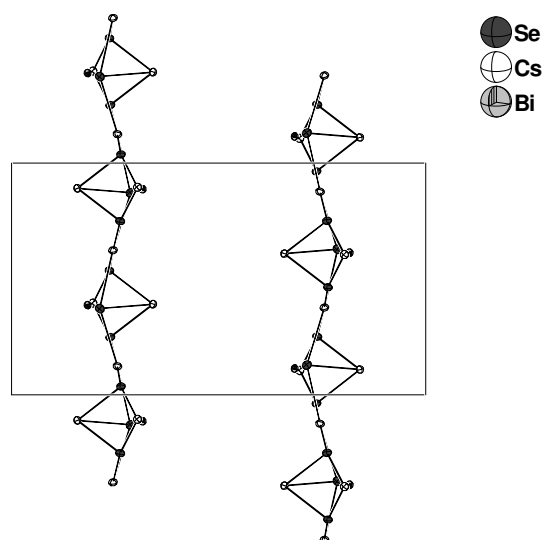


Abb. 58: Parallel zur b -Achse verlaufenden $^1[\text{Cs}_3\text{BiSe}_3]$ -Zick-Zack-Ketten der Titelverbindung in Blickrichtung a ;
Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ganz allgemein unterscheiden sich die koordinativen Umgebungen der Alkalimetallionen von denen der Kaliumverbindung lediglich in der Konformation des 18-Krone-6-Moleküls, das an Cs(2) gebunden ist, und der sich daraus ergebenden Cs(2)-Koordinationszahl. Abb. 59 zeigt in Analogie zur vorherigen Strukturbeschreibung die Kationenkoordinationsphären.

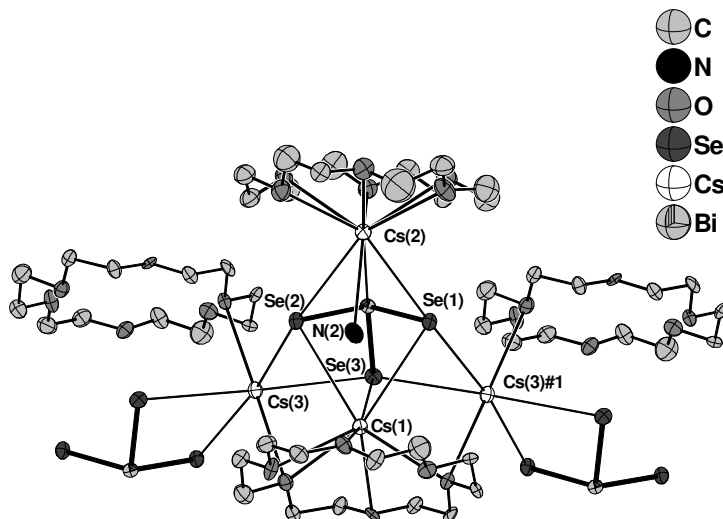
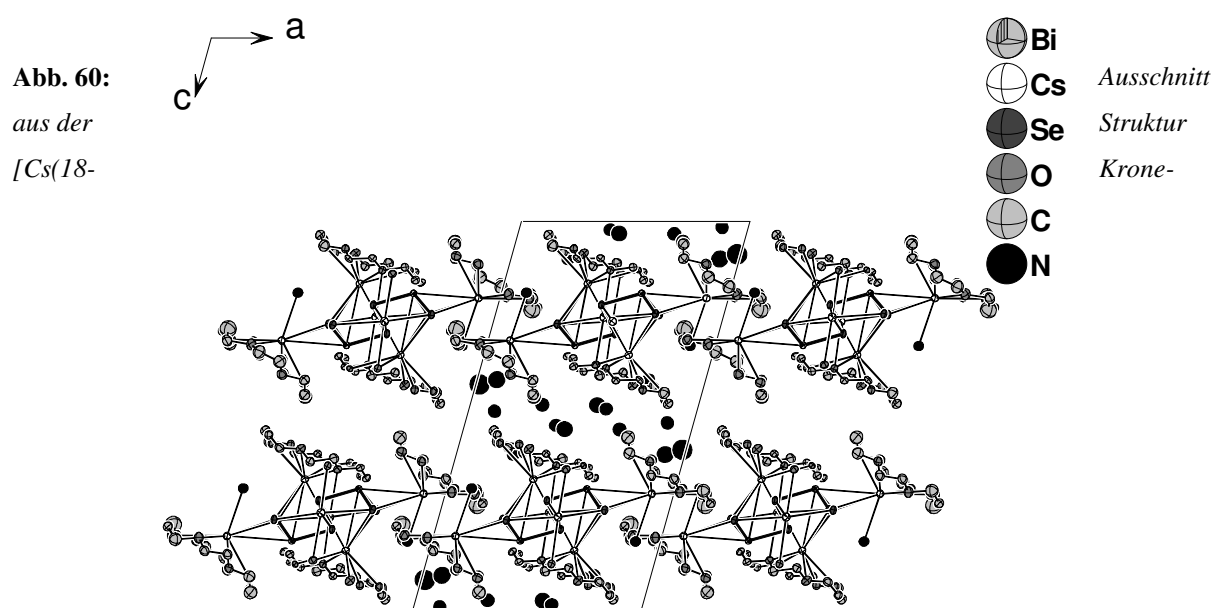


Abb. 59: Koordinative Umgebung der Cäsiumkationen in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsBiSe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrioperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $-x+1, y-0.5, -z+1.5$; #2 = $-x+1, y+0.5, -z+1.5$.

Cs(1) ist wie das entsprechende Kaliumion in $\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$ zusätzlich zu den drei Kontakten zum Triselenidobismutatanion noch an sechs Sauerstoffatome eines Kronenethermoleküls im Abstand von 3.12(2) bis 3.37(2) Å gebunden. Es ist aus dem Zentrum des 18-Krone-6-Moleküls um 1.573(5) Å in Richtung Anion ausgelenkt. Cs(3) ist wie das entsprechende Kaliumion sechsfach koordiniert. Wie bereits erwähnt verknüpft es über vier Se-Kontakte zwei Anionen und bindet darüber hinaus an zwei Sauerstoffatome zweier 18-Krone-6-Moleküle mit Abstandswerten von 3.21(2) und 3.25(3) Å. Cs(2) verfügt, neben den Kontakten zu den Atomen des Anions, über koordinative Bindungen zu den Sauerstoffatomen eines Kronenethermoleküls (3.04(3) bis 3.26(3) Å) sowie zu einem Ammoniakmolekül (3.22(4) Å). Das Cs(2)-Kation ist um 1.51(1) Å aus der Mitte des Ethermoleküls ausgelenkt. Der Unterschied zur vorherigen Verbindung liegt in der Konformation dieses Kronenethermoleküls, wodurch in diesem Fall nun sechs statt vier Bindungen des Cs(2)-Ions zu den Sauerstoffatomen verwirklicht werden können. Demzufolge werden nicht, wie in $\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$, zwei Kationen-Anionen-

Ketten durch diese Bindungen in eine zweite Dimension zu Schichten verknüpft. Vielmehr separieren die Ethermoleküle diese Ketten. Abb. 60 zeigt einen Strukturausschnitt der Verbindung mit eingezeichneter Elementarzelle in Projektion auf die *ac*-Ebene.



6)]₂CsBiSe₃ · 8NH₃ in Blickrichtung *b*;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Da keine H-Atome an den Ammoniakmolekülen lokalisiert werden konnten, muss auf die Diskussion von Wasserstoffbrückenbindungen verzichtet werden.

3.2.20 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiTe}_3 \cdot \text{NH}_3$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Es wurden 1.255 g (1.567 mmol) der binären Phase Bi_2Te_3 und 0.011 g (1.585 mmol) Li eingewogen. Nach einer Lagerzeit von ca. sieben Wochen war die anfangs blaue Ammoniaklösung schwarz gefärbt und es konnten schwarze, plättchenförmige Kristalle von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiTe}_3 \cdot \text{NH}_3$ isoliert und röntgenographisch untersucht werden.

Die Lösung der Struktur der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiTe}_3 \cdot \text{NH}_3$ erfolgte unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurde der Datensatz numerisch unter Verwendung der Programme X-RED/ X-SHAPE^[32, 33] absorptionskorrigiert. Die Wasserstoffatome der an Lithium gebundenen Ammoniakmoleküle wurden mittels geeigneter Reitermodelle (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die H-Atome des freien Ammoniakmoleküls konnten durch Differenzfouriersynthese ermittelt und frei verfeinert werden.

Aufgrund der relativ hohen Restelektronendichte wurde nach einem geeigneten Fehlordnungsmo-
dell gesucht. Dies blieb ohne Erfolg. Am Ende der Verfeinerung wurde mittels PLATON (ADDSYM)^[34] die Symmetrie überprüft und auf das Vorhandensein etwaiger Wasserstoffbrückenbindungen (CALC HBOND) getestet.

Tab. 27 stellt die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiTe}_3 \cdot \text{NH}_3$ zusammen.

Summenformel	$\text{Li}_3\text{BiTe}_3\text{N}_{13}\text{H}_{39}$
molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	834.04
Kristallgröße/ mm	0.2 x 0.06 x 0.06
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$
Zellparameter	
$a/\text{\AA}$	9.1609(7)
$b/\text{\AA}$	9.6288(9)
$c/\text{\AA}$	29.646(2)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	94.737(9)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ \AA^3	2606.1(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.126
Absorptionskorrektur	X-RED/ X-SHAPE [32, 33]
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	10.064
$F(000)$	1512
Detektorabstand/ mm	70
Belichtungszeit/ min	4
φ - Inkrement/ $^\circ$	0.8
θ - Bereich/ $^\circ$	2.22 – 25.91
Vollständigkeit gegenüber $\theta/ \%$	99.2
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	18203/ 5043
R_{int}	0.0499
Parameters/ Restraints	205/ 0
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0288, 0.0686
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.0346, 0.0701
GooF ²	0.983
Restelektronendichte/ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	3.058/ –0.635

Tab. 27: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiTe}_3 \cdot \text{NH}_3$.

In der asymmetrischen Einheit der Verbindung befinden sich ein $[\text{BiTe}_3]^{3-}$ -Anion, drei kationische Lithiumtetraamminkomplexe und ein Molekül Ammoniak, wobei alle Atome allgemeine Lagen ($4e$) der Raumgruppe $P 2_1/c$ besetzen. Die Einheit entspricht somit der Summenformel der Verbindung und ist in Abb. 61 dargestellt. In der Bildunterschrift sind ausgewählte Bindungsabstände und Winkel wiedergegeben.

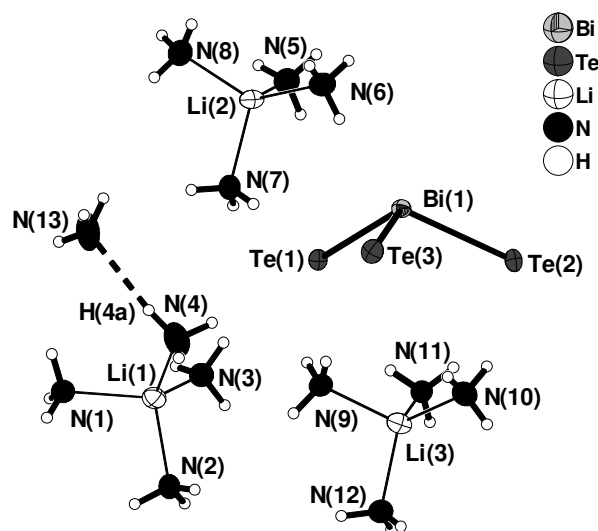


Abb. 61: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiTe}_3 \cdot \text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $\text{Bi}(1) - \text{Te}(1) = 2.8934(5)$, $\text{Bi}(1) - \text{Te}(2) = 2.8624(4)$, $\text{Bi}(1) - \text{Te}(3) = 2.8397(5)$, $\text{Li} - \text{N} = 2.05(1) - 2.09(1)$, $\text{Te}(1) - \text{Bi}(1) - \text{Te}(2) = 107.66(1)$, $\text{Te}(1) - \text{Bi}(1) - \text{Te}(3) = 106.88(1)$, $\text{Te}(2) - \text{Bi}(1) - \text{Te}(3) = 103.42(2)$.

Die Bi–Te-Bindungslängen im verzerrt trigonal pyramidalen Tritelluridomonobismutatanion betragen durchschnittlich $2.8652(5) \text{ \AA}$ und sind somit nahezu identisch mit denen des entsprechenden Anions in dem, nachfolgend unter 3.2.21 beschriebenen, Ammoniakat $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{KBiTe}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ($2.8685(6) \text{ \AA}$). Eine ternäre Phase mit Lithiumionen steht zum Vergleich nicht zur Verfügung.

Die Anionen liegen in der Struktur isoliert neben Lithiumtetraamminkomplexen vor. In den $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ -Kationen finden sich Li–N-Abstände von $2.04(1)$ bis $2.09(1) \text{ \AA}$.

Das nicht an ein Lithiumatom koordinierte Ammoniakmolekül der Verbindung ist mit seinem freiem Elektronenpaar über eine Wasserstoffbrückenbindung an einen Kationenkomplex gebunden (vgl. Abb. 61). Es ergibt sich eine erweiterte $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_3)]^+$ -Einheit.

Tab. 28 fasst die dafür wichtigen Abstände und Winkel zusammen.

D – H...A	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	∠(D – H...A) [°]
N(4) – H(4a)...N(13)	2.288	3.187	169.5

Tab. 28: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindung in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiTe}_3 \cdot \text{NH}_3$.

Gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien von Proton und Akzeptor (2.75 Å) ist der entsprechende Abstandswert mit 2.288 Å um 20 % verkürzt. Es handelt sich demnach um eine starke Wasserstoffbrückenbindung.

Abb. 62 stellt abschließend die Elementarzelle der Verbindung dar.

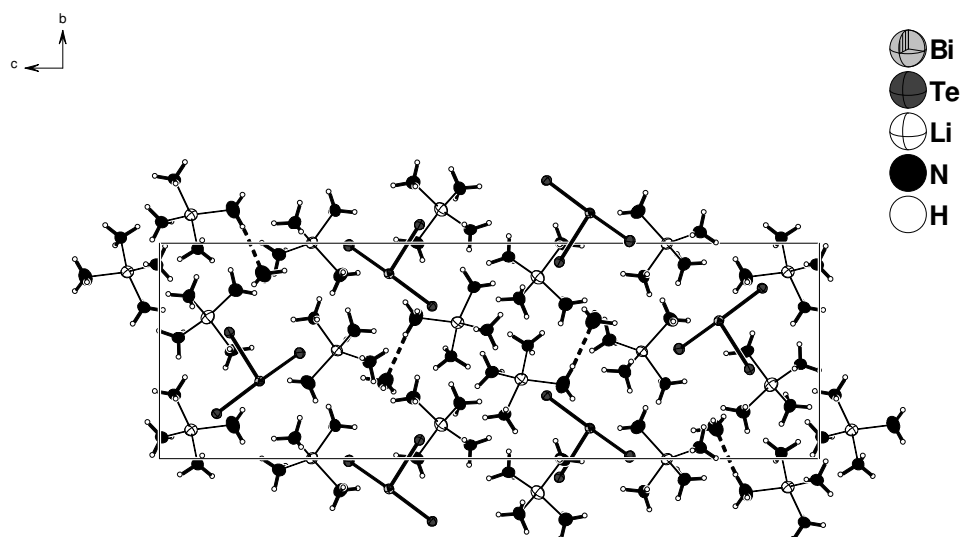


Abb. 62: Elementarzelle der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiTe}_3 \cdot \text{NH}_3$ in Blickrichtung a ; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.2.21 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{KBiTe}_3 \cdot 6\text{NH}_3$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Das Ammoniakat $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{KBiTe}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ wurde aus einem Ansatz erhalten, für den 0.748 g (0.934 mmol) der binären Phase Bi_2Te_3 , 0.036 g (0.921 mmol) K und 0.247 g (0.934 mmol) 18-Krone-6 eingewogen und ca. 30 ml. Ammoniak einkondensiert wurden. Nach einer Lagerzeit von ca. sieben Wochen war die anfänglich blaue Reaktionslösung dunkelrot gefärbt und es konnten schwarze, plättchenförmige Kristalle von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{KBiTe}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ isoliert und röntgenographisch untersucht werden.

Die Lösung der Struktur der Verbindung erfolgte unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurde der Datensatz empirisch unter Verwendung des Programms PLATON (DELrefABS) ^[34] absorptionskorrigiert. Die Wasserstoffatome der 18-Krone-6-Moleküle sowie der an Kaliumionen koordinierenden Ammoniakmoleküle wurden mittels geeigneter Reitermodelle (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die H-Atome des freien Ammoniakmoleküls konnten nicht alle durch Differenzfouriersynthese gefunden werden. Die so ermittelten wurden teilweise frei, teilweise durch Festhalten der isotropen Auslenkungsparameter verfeinert. Die Summenformel sowie die molare Masse wurden entsprechend angepasst. Die relative hohe Restelektronendichte liegt unter 1 \AA vom Bismutatatom entfernt. Am Ende der Verfeinerung wurde mittels PLATON (ADDSYM) ^[34] die Symmetrie überprüft und auf Vorhandensein etwaiger Wasserstoffbrückenbindungen (CALC HBOND) getestet.

In Tab. 29 sind die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{KBiTe}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ aufgelistet.

Summenformel	$K_3BiTe_3C_{24}O_{12}N_6H_{66}$
molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	1334.81
Kristallgröße/ mm	0.1 x 0.1 x 0.04
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$
Zellparameter	
$a/ \text{\AA}$	15.285(3)
$b/ \text{\AA}$	13.974(3)
$c/ \text{\AA}$	26.451(8)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	119.97
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ \AA^3	4894(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte/ $g \cdot cm^{-3}$	1.794
Absorptionskorrektur	DELrefABS ^[34]
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	5.659
$F(000)$	2504
Detektorabstand/ mm	60
Belichtungszeit/ min	5
φ - Inkrement/ $^\circ$	0.8
θ - Bereich/ $^\circ$	2.58 – 27.95
Vollständigkeit gegenüber $\theta/ \%$	98.8
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	61605/ 11639
R_{int}	0.0659
Parameters/ Restraints	493/ 0
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0329, 0.0710
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.0616, 0.0788
GooF ²	0.929
Restelektronendichte/ $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	1.974/ –1.603

Tab. 29: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[K(18\text{-Krone-6})]_2KBiTe_3 \cdot 6NH_3$.

Strukturbeschreibung

Die Titelverbindung setzt sich aus einem $[\text{BiTe}_3]^{3-}$ -Anion, drei Kaliumkationen, zwei 18-Krone-6- und sechs Ammoniakmolekülen zusammen. Alle Atome besetzten allgemeine Lagen ($4e$) der Raumgruppe $P 2_1/c$ und die asymmetrische Einheit entspricht einer Formeleinheit.

Das Tritelluridomonobismutat anion besitzt typischerweise einen trigonal, pyramidalen Aufbau mit dem Bismutatatom in der apikalen Position. Die Bi–Te-Bindungslängen darin (2.8569 (6) – 2.8750(7) Å) sind marginal kürzer als die in K_3BiTe_3 (2.883(2) Å) ^[13].

Das $[\text{BiTe}_3]^{3-}$ -Anion wird wie in Abb. 63 (links) gezeigt von drei Kaliumkationen im Abstand von 3.499(2) bis 3.844(1) Å koordiniert. Dabei bilden lediglich die Telluratome des Anions Wechselwirkungen zu den Kationen aus. K(2) ist η^3 -artig an alle drei Telluratome gebunden, K(1) η^2 -artig an zwei.

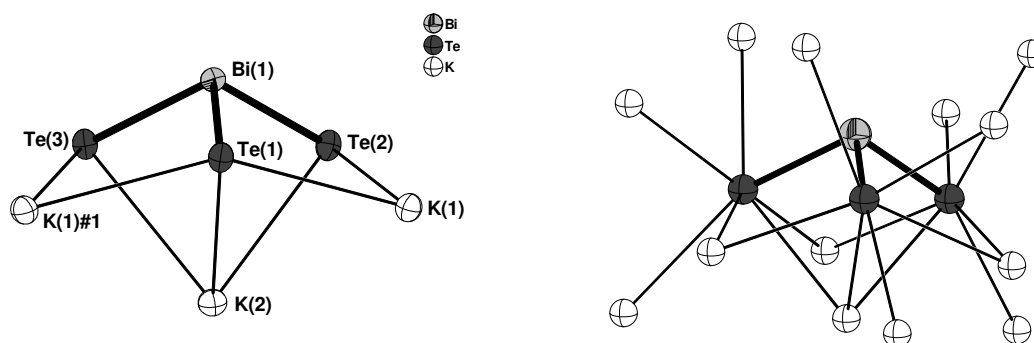


Abb. 63: $[\text{BiTe}_3]^{3-}$ Anion und dessen Kaliumkoordinationssphäre in der Verbindung

$[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{KBiTe}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (links) und in K_3BiTe_3 (rechts);

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]:
 Bi(1) – Te(1) = 2.8750(7), Bi(1) – Te(2) = 2.8569(6), Bi(1) – Te(3) = 2.8736(6), Te(1) – K(1) = 3.679(1), Te(1) – K(1)#1 = 3.746(1), Te(1) – K(2) = 3.726(2), Te(2) – K(1) = 3.522(2), Te(2) – K(2) = 3.812(1), Te(3) – K(1)#1 = 3.499(2), Te(3) – K(2) = 3.844(1), Te(1) – Bi(1) – Te(2) = 103.12(2), Te(1) – Bi(1) – Te(3) = 102.09(2), Te(2) – Bi(1) – Te(3) = 101.31(2); Symmetrieoperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $-x+1, y+0.5, -z+0.5$.

Im Gegensatz zu der Verbindung $\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$ bei dem das Anion von vier Kaliumkationen koordiniert ist, wird im hier vorgestellten Ammoniakat eine

Dreiecksfläche des Tritelluridobismutats bestehend aus dem Bismut- und zwei Chalkogenatomen nicht von Gegenionen koordiniert. Der Vergleich der Kaliumkoordinationssphäre des Anions hier mit der von K_3BiTe_3 zeigt (vgl. Abb. 63 rechts), dass die drei koordinierenden Kaliumionen auch in der ternären Phase ähnlich positioniert an das $[\text{BiTe}_3]^{3-}$ -Ion gebunden vorliegen, zusätzlich dazu aber zehn weitere Kationen auftreten. Die Bildunterschrift zu Abb.63 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Die $[\text{BiTe}_3]^{3-}$ -Anionen werden von den K(1)-Ionen zu unendlichen Kationen-Anionen-Ketten der Art ${}^\infty[\text{K}_2\text{BiTe}_3]^-$ verknüpft. Diese werden wiederum über Ion-Dipolwechselwirkungen von 18-Krone-6-Molekülen flankiert. Zum besseren Verständnis sind in Abb. 64 die koordinativen Umgebungen der symmetrieunabhängigen Kationen gezeigt. Ausgewählte Abstände können der Bildunterschrift entnommen werden.

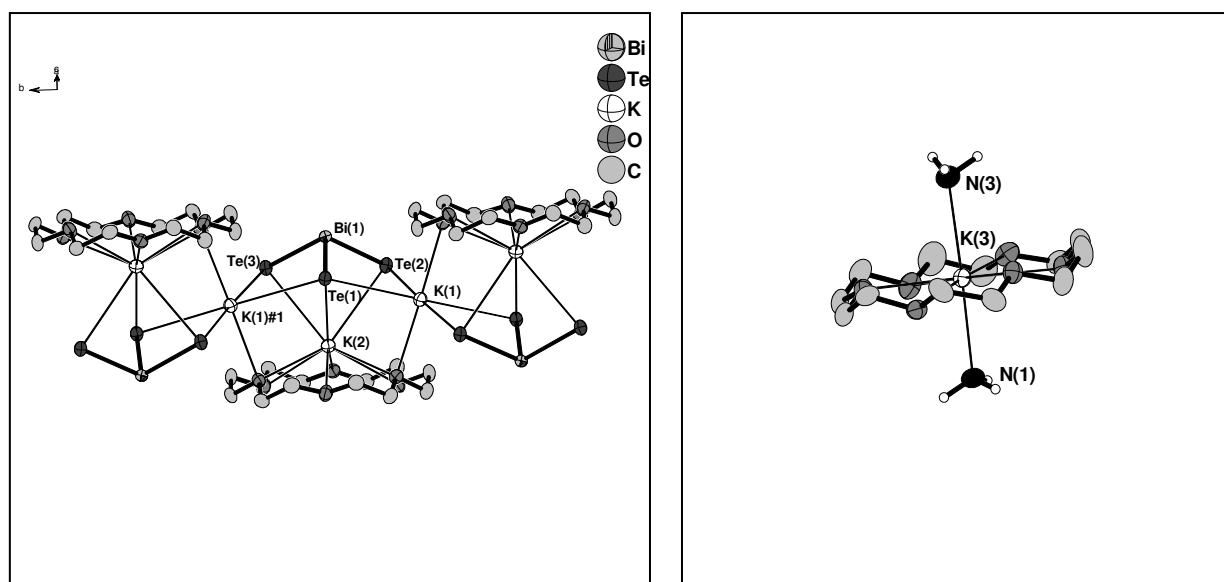


Abb. 64: ${}^\infty[\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{KBiTe}_3]^-$ -Ketten (links) und $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplex (rechts) in der Titelverbindung;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; K – Te- und K – N- Abstände [Å]: K(1) – O(2) = 3.005(4), K(1) – O(3) = 3.013(4), K(2) – O(18-Krone-6) = 2.915(3) – 3.141(4), K(3) – O(18-Krone-6) = 2.768(4) – 2.825(4), K(3) – N(1) = 2.833(5), K(3) – N(3) = 2.839(6); Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $-x+1, y+0.5, -z+0.5$.

Das K(1)-Ion wird neben den Kontakten zum Anion noch von zwei Sauerstoffatomen zweier Kronenethermoleküle koordiniert. K(2) verfügt zusätzlich zu den drei Bindungen zu den Telluratomen über sechs weitere zu den Sauerstoffatomen eines 18-Krone-6-Moleküls. Das

Kation ist aus der Mitte des Chelatliganden in Richtung Tritellurobismutatatanion um 1.336 Å ausgelenkt. Somit ergeben sich schließlich $^1[\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{KBiTe}_3]^-$ -Ketten (Abb.64 links), die in Richtung der kristallographischen *b*-Achse verlaufen.

Als Gegenionen treten im Ammoniakat $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplexe auf, in denen das Kaliumion achtfach von sechs Sauerstoffatomen und zwei Ammoniakmolekülen koordiniert vorliegt und sich nahezu im Zentrum des Ethermoleküls befindet (vgl. Abb.64 links).

Die $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]^+$ -Kationenkomplexe der Verbindung sind über N–H...O-Wasserstoffbrückenbindungen an die $^1[\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{KBiTe}_3]^-$ -Ketten gebunden (vgl. Abb. 65 links). Die für diese Wechselwirkungen wichtigen Abstände und Winkel sind in Tab. 30 wiedergegeben.

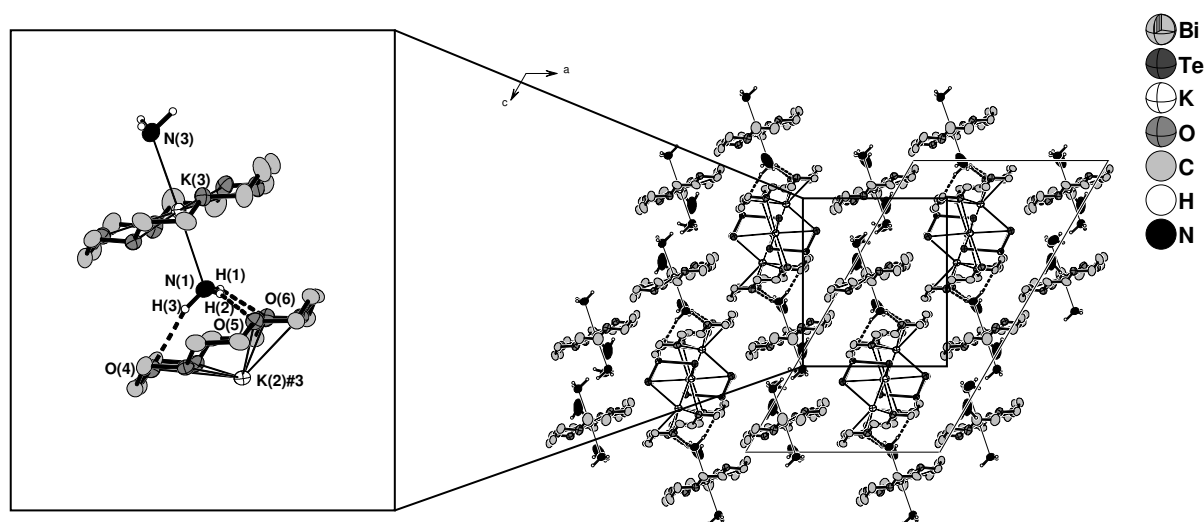


Abb. 65: Ausschnitt aus der Struktur $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{KBiTe}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ in Blickrichtung *b*(rechts) und Vergrößerung eines Teils zur Verdeutlichung der N–H...O-Wasserstoffbrückenbindungen (links); Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

D – H...A	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	∠(D – H...A) [°]
N(1) – H(1)...O(6)	2.648	3.345	158
N(1) – H(2)...O(5)	2.276	3.242	165
N(1) – H(3)...O(4)	2.339	3.290	165

Tab. 30: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{KBiTe}_3 \cdot 6\text{NH}_3$.

3.2.22 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Rb(18-Krone-6)[Rb}_2\text{(18-K-6)]}_{0.5}\text{RbSbTe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Das Ammoniakat konnte in Form dunkelroter Kristalle aus einem Ansatz isoliert werden, für den 0.590 g (1.762 mmol) der binären Phase PbTe, 0.209 g (1.764 mmol) RbPH₂ und 0.466 g (1.763 mmol) 18-Krone-6 eingewogen und ca. 30 ml flüssiges Ammoniak aufkondensiert wurden. Nach einer dreimonatigen Lagerung der orangen Reaktionslösung gelang es, nadelförmige Kristalle von $\text{Rb(18-Krone-6)[Rb}_2\text{(18-K-6)]}_{0.5}\text{RbSbTe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$ zu isolieren und röntgenographisch zu untersuchen. Auf welchen Weg Antimon in den Ansatz gelangte ist unklar, möglicherweise durch verunreinigtes Arbeitsmaterial.

Die Lösung der Struktur des Ammoniakats erfolgte unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe $C 2/m$. Das Stickstoffatom N(3), welches auf der speziellen Lage $4i$ liegt, wurde nur zu ca. 25 % besetzt, was unter Berücksichtigung der speziellen Lage dazu führt, dass das entsprechende Ammoniakmolekül pro Formeleinheit nur zur Hälfte vorhanden ist. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, woraufhin für die Atome C(4-9) eine Splitbesetzung vorgeschlagen wurde. Dies führte aber zu keiner Verbesserung. Es wurde ohne Splitbesetzung weiter verfahren. Die Wasserstoffatome der 18-Krone-6-Moleküle wurden mittels geeigneter Reitermodelle (H-FIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle konnten nicht ermittelt werden. Anschließend wurde der Datensatz empirisch unter Verwendung des Programms PLATON (DELrefABS) ^[34] absorptionskorrigiert. Die Summenformel sowie die molare Masse der Verbindung wurden bezüglich der nicht gefundenen Wasserstoffatome auf eine chemisch sinnvolle Form gebracht. Am Ende der Verfeinerung wurde mittels PLATON (ADDSYM) ^[34] die Symmetrie überprüft und auf das Vorhandensein etwaiger Wasserstoffbrückenbindungen getestet.

In Tab. 40 sind die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $\text{Rb(18-Krone-6)[Rb}_2\text{(18-K-6)]}_{0.5}\text{RbSbTe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$ aufgelistet.

Summenformel	$\text{Rb}_3\text{SbTe}_3\text{C}_{18}\text{O}_9\text{N}_{2.5}\text{H}_{43.5}$
molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1200
Kristallgröße/ mm	0.01 x 0.01 x 0.04
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C 2/m$
Zellparameter	
$a/ \text{\AA}$	24.874(5)
$b/ \text{\AA}$	14.113(3)
$c/ \text{\AA}$	10.914(2)
$\alpha/ ^\circ$	90
$\beta/ ^\circ$	97.82(3)
$\gamma/ ^\circ$	90
Volumen/ \AA^3	3796(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.087
Absorptionskorrektur	DELrefABS ^[34]
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	6.847
$F(000)$	2206
Detektorabstand/ mm	60
Belichtungszeit/ min	20
φ - Inkrement/ $^\circ$	0.8
θ - Bereich/ $^\circ$	2.33 – 27.91
Vollständigkeit gegenüber $\theta/ \%$	99.3
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	16622/ 4700
R_{int}	0.1324
Parameters/ Restraints	192/ 0
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0507, 0.0921
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.1374, 0.1135
GooF ²	0.820
Restelektronendichte/ $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	1.706/ –1.028

Tab. 31: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $\text{Rb}(18\text{-Krone-6})[\text{Rb}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{RbSbTe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$.

Strukturbeschreibung

Die Verbindung $\text{Rb}(18\text{-Krone-6})[\text{Rb}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{RbSbTe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$ setzt sich aus einem Tritelluridomonoantimonat(III), drei Rubidiumkationen, zwei Kronenethermolekülen und 2,5 Ammoniakmolekülen zusammen. Sie kristallisiert isostrukturell zu dem unter 3.2.18 vorgestellten Ammoniakat $\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Antimon-, zwei Tellur-, drei Rubium-, sechs Sauerstoff-, neun Kohlenstoff- und drei Stickstoffatome.

Das Antimon- und ein Telluratom besetzen die spezielle Lagen $4i$ der Raumgruppe $C 2/m$, liegen also auf einer Spiegelebene. Das Te(2)-Atom hingegen liegt allgemein ($8j$) und durch dessen Spiegelung erhält man das $[\text{SbTe}_3]^{2-}$ -Anion mit der Punktgruppensymmetrie C_s . Das Telluridoantimonat ist mit seiner Koordinationssphäre in Abb. 74 gezeigt. Die relevanten Atomabstände und Bindungswinkel sind in der Bildunterschrift aufgelistet.

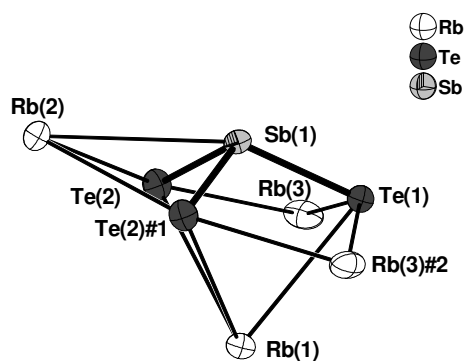


Abb. 66: $[\text{SbTe}_3]^{3-}$ -Anion und dessen Rubidiumkoordinationssphäre in $\text{Rb}(18\text{-Krone-6})[\text{Rb}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{RbSbTe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $\text{Sb}(1) - \text{Te}(1) = 2.79(2)$, $\text{Sb}(1) - \text{Te}(2) = 2.804(1)$, $\text{Rb}(1) - \text{Te}(1) = 3.851(2)$; $\text{Rb}(1) - \text{Te}(2) = 3.977(2)$; $\text{Rb}(2) - \text{Sb}(1) = 4.104(2)$; $\text{Rb}(2) - \text{Te}(2) = 3.727(2)$; $\text{Rb}(3) - \text{Te}(1) = 3.6944(7)$; $\text{Rb}(3) - \text{Te}(2) = 3.568(1)$; $\text{Te}(1) - \text{Sb}(1) - \text{Te}(2) = 105.11(3)$, $\text{Te}(2) - \text{Sb}(1) - \text{Te}(2)\#1 = 99.95(4)$; Symmetrioperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: $\#1 = x, -y, z$; $\#2 = -x+0.5, y-0.5, -z$.

Das zu den zuvor beschriebenen Trichalkogenidomonoplumbaten und -bismutaten isovalenzelektronische $[\text{SbTe}_3]^{3-}$ -Anion besitzt wie eben diese einen verzerrt trigonal pyramidalen Aufbau. Die Sb–Te-Bindungslängen im Anion liegen mit Werten von 2.79(2) und 2.804(1) Å im erwarteten Bereich (vgl. Sb–Te-Bindungslänge in K_3SbTe_3 ^[78]: 2.790(1) Å). Die Te–Sb–Te-Bindungswinkel mit durchschnittlich 103.39(3)° sprechen für eine erwartungsgemäß niedrigere p-Orbital-Beteiligung an den Bindungen als in den entsprechenden Chalkogenidoplumbaten und -bismutaten.

Umgeben wird das Antimonat von vier Rubidiumkationen, wobei alle drei symmetrieunabhängigen Rb-Ionen (Rb(1) und Rb(2) (4*i*), Rb(3) (4*e*)) an der Koordination beteiligt sind. Die Te–Rb-Abstände reichen von 3.568(1) bis 3.977(2) Å, der Sb–Rb-Abstand beträgt 4.104(2) Å. Rb(1) überkappt η^3 -artig die Telluratome der verzerrten trigonalen Pyramide. Ebenfalls η^3 -artig ist Rb(2) an das Anion gebunden. Es koordiniert an das apikale Antimonatom sowie an zwei endständige Telluratome. Die zwei übrigen koordinierenden Rb-Kationen überbrücken η^2 -artig je zwei Telluratome und liegen leicht unterhalb der Ebene der trigonalen pyramidalen Grundfläche.

Zum besseren Verständnis des strukturellen Aufbaus der Verbindung ist die Koordinationssphäre der Kationen in Abb. 75 gezeigt.

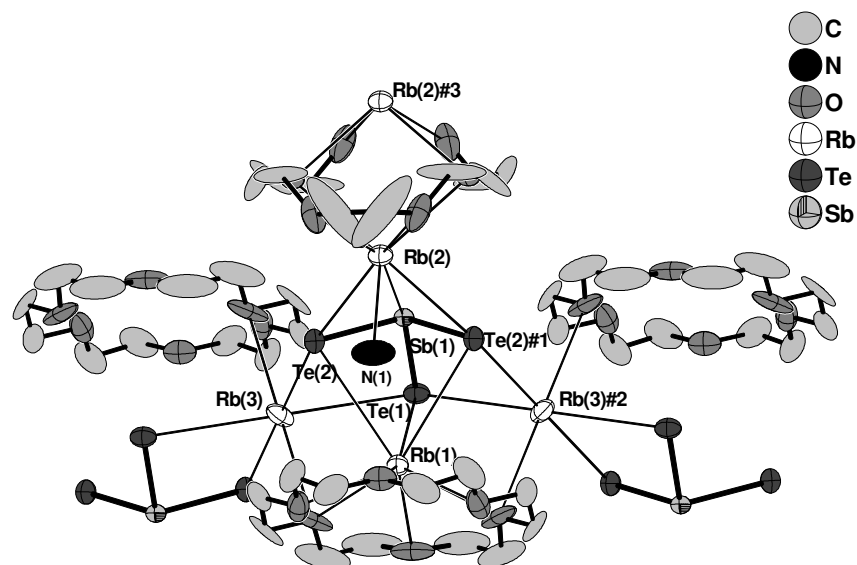


Abb. 67: Koordinative Umgebung des der Rubidiumkationen in der Titelverbindung;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrieeoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: : #1 = $x, -y, z$; #2 = $-x+0.5, y-0.5, -z$; #3 = $-x+1, y, -z+1$.

Rb(2)-Ion wird zusätzlich zum Anion noch von vier Sauerstoffatomen eines Kronenethermoleküls mit Abständen von 2.930(8) und 3.135(9) Å sowie von einem Ammoniakmolekül (Rb–N-Abstand: 2.98 (2) Å) koordiniert. Es ist aus dem Zentrum des Chelatliganden um 2.056(4) Å ausgelenkt. Bei diesem Ethermolekül handelt es sich wie in Verbindung $\text{K}(\text{18-Krone-6})[\text{K}_2(\text{18-K-6})]_{0.5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$ um ein Konformationsisomer der energetisch günstigsten Form von 18-Krone-6-Molekülen. Eine ausführlichere Beschreibung dazu findet sich in Kapitel 3.2.18, in dem das isostrukturelle Ammoniakat vorgestellt wurde.

Rb(1) ist zusätzlich zu den drei Telluratomen noch an sechs Sauerstoffatome eines 18-Krone-6-Moleküls gebunden. Die dazugehörigen Rb–O-Abstände zeigen Werte von 3.00(1) bis 3.22(1) Å. Die Auslenkung des Kations aus der Mitte des Chelatliganden beträgt 1.294(3) Å. Das Rb(3)-Ion besitzt die Koordinationszahl sechs und ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Es ist an zwei Sauerstoffatome zweier 18-Krone-6-Moleküle im Abstand von 3.211(8) Å gebunden und verknüpft als einziges Kation je zwei Anionen über vier Tellurkontakte, so dass ${}^1[\text{Rb}_3\text{SbTe}_3]$ -Zick-Zack-Ketten resultieren. Diese verlaufen entlang der kristallographischen b -Achse. Je zwei dieser Zick-Zack-Ketten werden durch 18-Krone-6-Moleküle zu ${}^2[\text{Rb}(\text{18-Krone-6})(\text{Rb}_2(\text{18-K-6}))_{0.5}\text{RbSbTe}_3]$ -Schichten verbunden, wie in Abb. 76 illustriert.

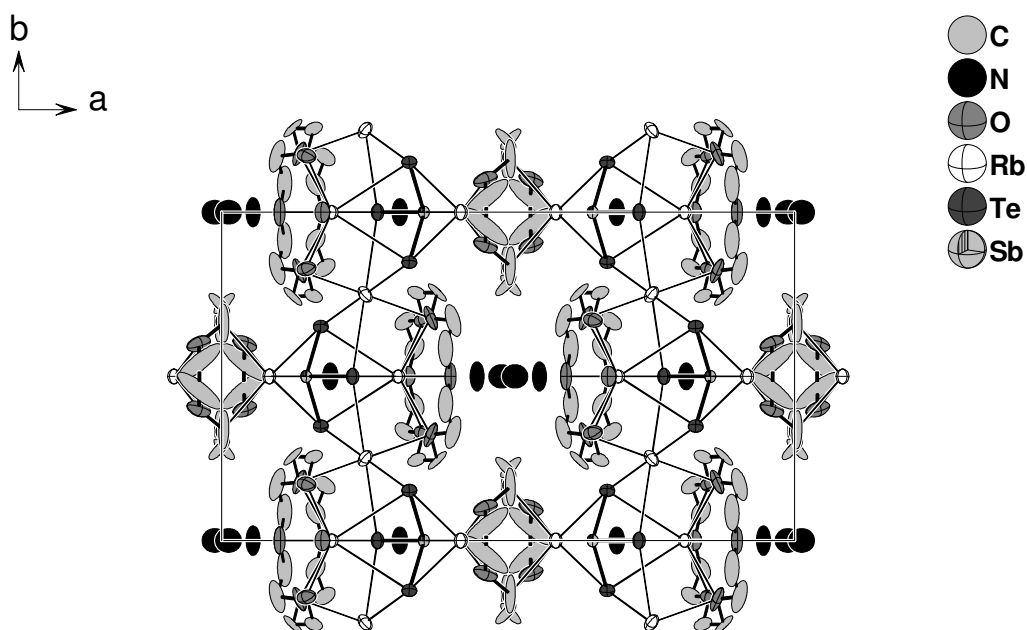


Abb. 68: Elementarzelle der Verbindung $Rb(18\text{-Krone-6})[Rb_2(18\text{-K-6})]_{0.5}RbSbTe_3 \cdot 2.5NH_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome wurden aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen.

Bei der Suche nach etwaigen Wasserstoffbrückenbindungen konnten keine derartigen Wechselwirkungen lokalisiert werden, nicht zuletzt weil an den Ammoniakmolekülen keine H-Atome gefunden werden konnten. Allerdings kann, aufgrund der Positionierung von N(2) über einem Kronenethermolekül und relativ kurzen N–O-Abständen von 3.40(2) Å, die Anwesenheit von N–H···O-Brückenbindungen vermutet werden.

3.2.23 Diskussion

Die reduktive Spaltung des Metall-Chalkogen-Netzwerks in PbSe, PbTe, Bi₂Se₃ und Bi₂Te₃ mit in flüssigem Ammoniak gelösten Alkalimetallen erwies sich als erfolgreich, um den bekannten Chalkogenidometallatverbindungen des Bleis und Bismuts weitere hinzuzufügen. Darüber hinaus stellte sich die Reduktion von Diphenylditellurid mit NaPb in flüssigem Ammoniak als möglicher Zugang zu den phenylierten Tritelluridomonoplumbaten heraus.

Die unter 3.2 vorgestellten Solvate sind zusammen mit bereits bekannten Chalkogenidoplumbatammoniakten in Tab. 31 aufgelistet. Darin sind die Metallatverbindungen nach dem enthaltenen Anion in der Reihenfolge Monomere, substituierte Monomere, Dimere und Oligomere eingeteilt. Die Übersicht gibt gesondert die in den Ammoniakaten enthaltenen Anionen wieder und gegebenenfalls durch welche Verknüpfung (Verkn.) sich die Chalkogenidometallate von der monomeren Einheit ableiten lassen. Es folgt eine Spalte mit der Anzahl der an die Anionen gebundenen Kationen (geb. K) und der Gesamtkoordinationszahl (KOZ) des jeweiligen Chalkogenidometallats. Schließlich sind die von Kationen und Anionen gebildeten Teilstrukturen der Verbindungen wiedergegeben.

Verbindungen	Anionen	Verkn. über	geb. K /KOZ	Teilstrukturen
Na ₄ SnSe ₄ · 8NH ₃	[SnSe ₄] ⁴⁻	-	5/10	¹ _∞ [Na ₄ SnSe ₄]
[Li(NH ₃) ₄] ₂ Li ₂ PbSe ₃ · 3NH ₃ ^[19]	[PbSe ₃] ⁴⁻	-	2/4	[Li(NH ₃) ₄] ⁺ , [Li ₂ (NH ₃) ₃ PbSe ₃] ²⁻
K ₆ (PbSe ₃)Se · 5NH ₃ ^[18]	[PbSe ₃] ⁴⁻ u. Se ²⁻	-	11/18	³ _∞ [K ₆ (PbSe ₃)Se]
Rb ₄ PbSe ₃ · 2NH ₃ ^[73]	[PbSe ₃] ⁴⁻	-	12/21	³ _∞ [Rb ₄ PbSe ₃]
[Li(NH ₃) ₄][Rb ₃ PbSe ₃ · 2NH ₃]	[PbSe ₃] ⁴⁻	-	7/12	[Li(NH ₃) ₄] ⁺ , ² _∞ [Rb ₃ PbSe ₃] ⁻
K ₄ PbTe ₃ · 12NH ₃ ^[72]	[PbTe ₃] ⁴⁻	-	4/12	³ _∞ [K ₄ PbTe ₃]
Cs ₄ PbTe ₃ · 8NH ₃	[PbTe ₃] ⁴⁻	-	7/15	³ _∞ [Cs ₄ PbTe ₃]
[Na(18-Krone-6)][Pb(TePh) ₃] · 2NH ₃	[Pb(TePh) ₃] ⁻	-	0	[Na(18-Krone-6)(NH ₃) ₂] ⁺ , [Pb(TePh) ₃] ⁻
[Li(NH ₃) ₄] ₂ LiPbSe ₂ NH ₂ · 6NH ₃ ^[19]	[PbSe ₂ NH ₂] ³⁻	-	1/1	[Li(NH ₃) ₄] ⁺ , [Li(NH ₃) ₃ PbSe ₂ NH ₂] ²⁻
[Li(NH ₃) ₄][LiPbSe(NH ₂) ₂ · 2NH ₃]	[PbSe(NH ₂) ₂] ²⁻	-	1/2	[Li(NH ₃) ₄] ⁺ , [Li(NH ₃) ₂ PbSe(NH ₂) ₂] ⁻

$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$, $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	$[\text{PbTe}_2\text{NH}_2]^{3-}$	-	1/1	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$, $[\text{Li}(\text{NH}_3)_3\text{PbTe}_2\text{NH}_2]^{2-}$
$[\text{Rb}(18\text{-Krone-}6)]_2\text{RbPbTe}_2\text{OH} \cdot 3.5\text{NH}_3$	$[\text{PbTe}_2\text{OH}]^{3-}$	-	4/12	$^1_\infty [\text{Rb}_3\text{PbTe}_2\text{OH}]$
$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Se}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ ^[19]	$[\text{Pb}_2\text{Se}_4]^{4-}$	Kante (cis)	2/6 bzw. 2/3	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$, $[(\text{Li}(\text{NH}_3))_2\text{Pb}_2\text{Se}_4]^{2-}$, $[\text{Li}(\text{NH}_3)_2\text{Li}(\text{NH}_3)_3\text{Pb}_2\text{Se}_4]^{2-}$
$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Se}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ^[19]	$[\text{Pb}_2\text{Se}_4]^{4-}$	Kante (trans)	2/4	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$, $[(\text{Li}(\text{NH}_3)_2)_2\text{Pb}_2\text{Se}_4]^{2-}$
$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$	$[\text{Pb}_2\text{Te}_3]^{2-}$ u. Te^{2-}	Fläche	0	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$, $[\text{Pb}_2\text{Te}_3]^{2-}$, Te^{2-}
$\text{K}(18\text{-Krone-}6)\text{Rb}(18\text{-Krone-}6)\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	$[\text{Pb}_2\text{Te}_3]^{2-}$	Fläche	1/3	$[\text{K}(18\text{-Krone-}6)]^+$, $[\text{Rb}(18\text{-Krone-}6)(\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{Te}_3]^-$
$[\text{Rb}(18\text{-Krone-}6)]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	$[\text{Pb}_2\text{Te}_3]^{2-}$	Fläche	2/6	$[(\text{Rb}(18\text{-Krone-}6))_2\text{Pb}_2\text{Te}_3]$
$[\text{K}(18\text{-Krone-}6)]_3[\text{KPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 16\text{NH}_3$ ^[73]	$[\text{KPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8]^{3-}$	Ecken	1/8	$[\text{K}(18\text{-Krone-}6)]^+$, $[\text{KPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8]^{3-}$
$[\text{Rb}(18\text{-Krone-}6)]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$	$[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8]^{3-}$	Ecken	1/8	$[\text{Rb}(18\text{-Krone-}6)]^+$, $[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8]^{3-}$
$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	$[\text{BiSe}_3]^{3-}$	-	0	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$, $[\text{BiSe}_3]^{3-}$
$\text{K}(18\text{-Krone-}6)[\text{K}_2(18\text{-K-}6)]_{0.5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$	$[\text{BiSe}_3]^{3-}$	-	4/10	$^1_\infty [\text{K}_3\text{BiSe}_3]$
$[\text{Cs}(18\text{-Krone-}6)]_2\text{CsBiSe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$	$[\text{BiSe}_3]^{3-}$	-	4/10	$^1_\infty [\text{Cs}_3\text{BiSe}_3]$
$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiTe}_3 \cdot \text{NH}_3$	$[\text{BiTe}_3]^{3-}$	-	0	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$, $[\text{BiTe}_3]^{3-}$
$[\text{K}(18\text{-Krone-}6)]_2\text{KBiTe}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	$[\text{BiTe}_3]^{3-}$	-	3/10	$^1_\infty [\text{K}_2\text{BiTe}_3]^-$, $[\text{K}(18\text{-Krone-}6)(\text{NH}_3)_2]^+$
$\text{Rb}(18\text{-Krone-}6)[\text{Rb}_2(18\text{-K-}6)]_{0.5}\text{RbSbTe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$	$[\text{SbTe}_3]^{3-}$		4/10	$^1_\infty [\text{Rb}_3\text{SbTe}_3]$

Tab. 32: Zusammenfassung der unter 3.2 vorgestellten Verbindungen mit enthaltenen Chalkogenidometallaten und bereits bekannter derartiger Ammoniakate sowie deren Teilstrukturen und Anionenkoordinationen.

Das Orthoselenidostannat in $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ ist bis dato in Ammoniakaten nicht bekannt und tritt gemeinsam mit Natriumionen in der Literatur neben der ternären Phase Na_4SnSe_4 ^[74] in Solvaten mit Wasser ^[3] oder Ethylendiamin ^[79] auf. Durch den Einbau von Ammoniakmolekülen in die Struktur verringert sich die Anzahl der koordinierenden Natriumionen von 16 auf fünf. Statt dem dreidimensionalen Anionen-Kationen-Netzwerk in Na_4SnSe_4 treten nun eindimensionale $^1_\infty [\text{Na}_4\text{SnSe}_4]$ -Ketten auf, die von Ammoniakmolekülen in eine zweite Raumrichtung zu $^2_\infty [\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3]$ -Schichten verknüpft sind. Die

vorhandenen Solvatmoleküle weiten bekanntermaßen die Ionenpackung auf und verringern somit die Dimensionalität der enthaltenen Teilstrukturen.

Die Verbindungen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{PbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ ^[18], $\text{K}_6(\text{PbSe}_3)\text{Se} \cdot 5\text{NH}_3$ ^[18], $\text{Rb}_4\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ ^[73] und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$, denen das Triselenidomonoplumbation gemeinsam ist, sind alle über den oben genannten Weg der reduktiven Spaltung des Netzwerks in PbSe mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak zugänglich. Mit Ausnahme von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{PbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ konnten die Ammoniakate im Rahmen dieser Arbeit erstmals auf dieser Route oder überhaupt erhalten werden. Die Verbindungen sind von besonderer Bedeutung, da einzig in ihnen $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anionen röntgenographisch nachgewiesen werden konnten, die die monomeren Baueinheiten aller kondensierter bekannter Selenidoplumbate darstellen. Der Grund für das Fehlen dieser elementaren Einheit außerhalb von Ammoniakatverbindungen ist der hohen Ladungsdichte mit formal einer Ladung pro Atom zuzuschreiben.

Da das Anion in Kombination mit unterschiedlichen Alkalimetallionen auftritt, lohnt an dieser Stelle ein Vergleich der ionischen Teilstrukturen in den Solvaten. Während in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{PbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ isoliert $[\text{Li}_2(\text{NH}_3)_3\text{PbSe}_3]^{2-}$ - neben $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplexen vorliegen, sind die Kationen und Anionen in $\text{K}_6(\text{PbSe}_3)\text{Se} \cdot 5\text{NH}_3$ und $\text{Rb}_4\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ dreidimensional vernetzt (vgl. Tab. 31). In der gemischtkationischen Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ konnten nun Schichten der Zusammensetzung ${}^2_\infty[\text{Rb}_3\text{PbSe}_3]^-$ beobachtet werden.

Die Abhängigkeit der Dimensionalität ionischer Teilstrukturen von koordinierenden Kationen findet sich einmal mehr bestätigt.

Neben den monomeren Selenido- konnten in Ammoniakaten entsprechende, bereits literaturbekannte Telluridoplumbate ^[7] beobachtet werden. Über die Synthese der aus einer früheren Arbeit bekannten Verbindung $\text{K}_4\text{PbTe}_3 \cdot 12\text{NH}_3$ ^[72] hinaus gelang mit oben genannter Methode die Darstellung des neuartigen Ammoniakats $\text{Cs}_4\text{PbTe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$. In beiden Verbindungen verfügen die $[\text{PbTe}_3]^{4-}$ -Anionen erwartungsgemäß über zahlreiche Kontakte zu den weichen Kationen, mit dem Resultat einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur.

Im Unterschied zu den Trichalkogenidomonobismutaten konnten die Trichalkogenidomonoplumbate, aufgrund der höheren Ladungsdichte, in den Verbindungen nie isoliert vorliegend beobachtet werden.

Mit der Darstellung von $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{Pb}(\text{TePh})_3] \cdot 2\text{NH}_3$ gelang erstmals die Charakterisierung eines phenylierten Telluridomonoplumbats. Das $[\text{Pb}(\text{TePh})_3]^-$ -Anion erweitert die Reihe der bekannten, analogen Phenylsulfido- ^[70] und –selenidoplumbate ^[70, 71].

Besondere Beachtung verdienen diese organofunktionalisierten Anionen, da sie in geeigneten Verbindungen als potentielle Prekursoren für dünne Schichten von thermoelektrischen Materialien dienen könnten, entsprechend ihren leichteren Homologen, die von der Arbeitsgruppe Schlecht dahingehend untersucht werden ^[46].

Die reduktive Spaltung des Netzwerks in PbSe und PbTe mit Lithium in flüssigem Ammoniak führte in einigen Fällen zur Bildung von amidsubstituierten Chalkogenidomonoplumbaten, die in den Ammoniakten $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbSe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ^[19], $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{LiPbSe}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ untersucht werden konnten. Darüber hinaus wurde mit dem $[\text{PbTe}_2\text{OH}]^{3-}$ -Anion ein weiteres Substitutionsprodukt eines Tritelluridomonoplumbats in $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbPbTe}_2\text{OH} \cdot 3.5\text{NH}_3$ auf diesem Weg erhalten. Nicht selten wurden diese Ammoniakate neben unsubstituierten Chalkogenidometallaten aus einem Ansatz isoliert.

Da mit dem Austausch von Chalkogenatomen durch Dihydrogenamid- oder Hydroxidgruppen eine Reduktion der Ladungsdichte des Anions einhergeht, bestätigt das Auftreten dieser Spezies die Instabilität der $[\text{PbCh}_3]^{4-}$ -Anionen ebenso, wie die geringere Anzahl an benötigten Kationenkontakten im Vergleich zu Verbindungen mit äquivalenten Gegenionen das zeigt.

Über die Monoplumbate hinaus gelang es in Ammoniakaten auch Chalkogenidodiplumbate des Selens und des Tellurs zu erhalten. Dabei konnte beobachtet werden, dass die auftretenden Selenidodiplumbate, die bereits von Jürgen Aschenbrenner in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Se}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Se}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ^[19] charakterisiert wurden, über eine gemeinsame Se-Se-Kante verknüpft sind, wohingegen die untersuchten Telluridodiplumbate in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$, $\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ und

$[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ eine Flächenverknüpfung über die Telluratome zeigen.

Die Tetraselenidodiplumbate stellen die ersten schweren Homologen der bekannten Oxidodiplumbate mit gemeinsamer Chalkogenkante dar. Ein ähnliches Strukturelement findet sich lediglich im neutral geladenen, organylierten $[\text{Pb}(\text{Se}_2,4,6\text{-Tris(trifluormethyl)phenyl})_2]_2$ ^[80]. Die $[\text{Pb}_2\text{Se}_4]^{4-}$ -Einheiten weisen in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Se}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ die cis-, in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Se}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ hingegen die trans-Form auf. In den Ammoniakaten sind die Anionen an Lithiumionen gebunden, wodurch sich eine geringere Gesamtladung der anionischen Teilstrukturen ergibt (vgl. Tab.31).

Die flächenverknüpften Tritelluridodiplumbate wurden in Ammoniakaten, im Gegensatz zu den Selenidodiplumbaten, mit verschiedenen Alkalimetallkationen beobachtet. In der Lithiumspezies $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$ sind die Kationen, anders als bei den

Selenidodiplumbaten, nicht mehr an das Anion gebunden, sondern liegen alle als Lithiumtetraamminkomplexe vor. Die $[\text{Pb}_2\text{Te}_3]^{2-}$ -Ionen existieren in $\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ und $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ mit wenigen Kontakten zu weichen Alkalimetallionen.

Mit der Charakterisierung von Ammoniakaten mit Trichalkogenidodiplumbaten und der Tatsache, dass bei Einsatz äquimolarer Mengen an PbCh mit Li in flüssigem Ammoniak im Falle von PbSe ein kantenverknüpftes, im Falle von PbTe ein flächenverknüpftes Dimer kristallisiert, kann vermutet werden, dass bei der Dimersisierung von Selenido- und Telluridodiplumbaten zwei gegenläufige Einflussfaktoren zu den jeweiligen Ammoniakten führen. Während in den Telluridodiplumbaten die Minimierung der Ladungsdichte im Vordergrund zu stehen scheint und dafür die erhöhte Abstoßung der Bleiatome innerhalb des Anions in Kauf genommen wird, ist es bei den Selenidodiplumbaten umgekehrt, vorausgesetzt es stehen Lithiumkationen als Gegenionen zur Verfügung. Dies ist mit dem größeren Atomradius von Tellur gegenüber Selen verstehbar.

Da außerhalb von Ammoniakaten ein $[\text{Pb}_2\text{Se}_3]^{2-}$ -Ion literaturbekannt ist, muss diese Aussage mit Vorbehalt betrachtet werden und flüssiges Ammoniak zeigt sich mit der Eigenschaft, ausgeprägte Ionenpaarung zuzulassen, einmal mehr als geeignetes Lösungsmittel bei der Suche nach neuartigen, elementaren Anionen.

Die $[\text{APb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8]^{3-}$ -Cluster ($A = \text{K}, \text{Rb}$) in $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{KPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 16\text{NH}_3$ ^[73] und $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$ können als eckenverknüpfte Oligomere von zwölf Dioxidomonoselenidomonoplumbatanionen mit interstitiell sitzenden Alkalimetall betrachtet werden. Die Anordnung der Atome in den $[\text{Pb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8]^{4-}$ -Anionen um das im Zentrum sitzenden Alkalimetall ist regelmäßig, zeigt leicht verzerrte homoatomare Polyeder und wurde analog im $[\text{NaSn}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8]^{3-}$ -Cluster der Verbindung $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{NaSn}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot \text{DMF}^5$ ^[81] beobachtet.

Beim Vergleich beider Plumbatcluster konnte festgestellt werden, dass sich die $[\text{Pb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8]^{4-}$ -Anionen an die Größe des interstitiell sitzenden Metallion anpassen können ohne sich in der Gesamtausdehnung zu ändern.

⁵ DMF = *N,N*-Dimethylformamid

Zum Vergleich der Pb–Se-, bzw. der Pb–Te-Bindungslängen innerhalb der Chalkogenidoplumbate sind die dafür ermittelten Werte aller in dieser Arbeit diskutierten Chalkogenidoplumbate gemeinsam mit ausgewählten Literaturdaten in Tab. 32 zusammengefasst. Darin sind die relevanten Anionen hervorgehoben und es wird zwischen den Bindungslängen zu endständigen und überbrückenden Chalkogenatomen unterschieden.

Verbindungen	Anionen	terminale Pb–Ch [Å] (Ch=Se, Te)	verbrückende Pb–Ch [Å] (Ch=Se, Te)
$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{PbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ ^[19]	$[\text{PbSe}_3]^{4-}$	2.7565(8)-2.7831(9)	
$\text{K}_6(\text{PbSe}_3)_2 \cdot 5\text{NH}_3$ ^[18]	$[\text{PbSe}_3]^{4-}$	2.7351(9)-2.7509(9)	
$\text{Rb}_4\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ ^[73]	$[\text{PbSe}_3]^{4-}$	2.750(1)	
$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$	$[\text{PbSe}_3]^{4-}$	2.744(2)-2.792(2)	
$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbSe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ^[19]	$[\text{PbSe}_2\text{NH}_2]^{3-}$	2.727-2.739	
$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{LiPbSe}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$	$[\text{PbSe}(\text{NH}_2)_2]^{2-}$	2.685(1)	
$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Se}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ ^[19]	$[\text{Pb}_2\text{Se}_4]^{4-}$	2.687-2.712	2.773-2.875
$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Se}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ^[19]	$[\text{Pb}_2\text{Se}_4]^{4-}$	2.694	2.774-2.854
$[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{KPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 16\text{NH}_3$ ^[73]	$[\text{KPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8]^{3-}$		2.8169(8)-2.8751(8)
$[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$	$[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8]^{3-}$		2.789(2)-2.988(2)
$[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Pb}_2\text{Se}_3]$ ^[8]	$[\text{Pb}_2\text{Se}_3]^{2-}$		2.726(5)-2.792(8)
$[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Pb}_2\text{Se}_3] \cdot 0.5 \text{ en}$ ^[9]	$[\text{Pb}_2\text{Se}_3]^{2-}$		2.734(1)-2.762(1)
$\text{K}_4\text{PbTe}_3 \cdot 12\text{NH}_3$ ^[72]	$[\text{PbTe}_3]^{4-}$	3.006(6)	
$\text{K}_4\text{PbTe}_3 \cdot 2\text{en}$ ^[7]	$[\text{PbTe}_3]^{4-}$	2.957(1)-2.985(2)	
$\text{Cs}_4\text{PbTe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$	$[\text{PbTe}_3]^{4-}$	2.9997(7)	
$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	$[\text{PbTe}_2\text{NH}_2]^{3-}$	2.915(1)-2.9553(8) 2.927(1)-2.947(1)	
$[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbPbTe}_2\text{OH} \cdot 3.5\text{NH}_3$	$[\text{PbTe}_2\text{OH}]^{3-}$	2.9050(6)	
$[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{Pb}(\text{TePh})_3] \cdot 2\text{NH}_3$	$[\text{Pb}(\text{TePh})_3]^-$		2.9435(6)
$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$	$[\text{Pb}_2\text{Te}_3]^{2-}$		2.9911(4)-3.1047(4)
$\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	$[\text{Pb}_2\text{Te}_3]^{2-}$		2.990(1)-3.018(1)
$[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	$[\text{Pb}_2\text{Te}_3]^{2-}$		2.979(4)-3.028(4)
$[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Pb}_2\text{Te}_3]$ ^[8]	$[\text{Pb}_2\text{Te}_3]^{2-}$		2.953(2)
$[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Pb}_2\text{Te}_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ^[10]	$[\text{Pb}_2\text{Te}_3]^{2-}$		2.954(2)-3.015(1)

Tab. 33: Pb–Ch-Bindungslängen innerhalb der Chalkogenidoplumbate diskutierter Ammoniakate und von Vergleichverbindungen.

Es kann festgehalten werden, dass die Pb-Ch-Bindung in $[\text{PbCh}_3]^{4-}$ -Anionen im Schnitt länger sind als in den hydroxid- bzw. dihydrogenamidsubstituierten monomeren Chalkogenidoplumbaten oder auch als die zu den terminal gebundene Chalkogenatomen in den dimeren Plumbaten. Dies liegt darin begründet, dass die Bleiatome in den Trichalkogenidomonoplumbaten ausschließlich an formal negativ geladene Atome gebunden sind, während das in den anderen Anionen nicht der Fall ist.

Mit Ausnahme von denen in $[\text{Pb}(\text{TePh})_3]^-$ und $[\text{Pb}_2\text{Ch}_3]^{2-}$ zeigten sich kleinere Werte für Bindungslängen zu den endständigen als zu den verbrückenden Selenatomen, da letztere Chalkogenatome an zwei formal negativ geladene Bleiatome gebunden sind.

In $[\text{Pb}(\text{TePh})_3]^-$ sind die Telluratome im Vergleich zu allen anderen verbrückenden lediglich an ein formal negativ geladenes Bleiatom gebunden. Dies begründet die fehlende Bindungsaufweitung. Im Falle der $[\text{Pb}_2\text{Ch}_3]^{2-}$ -Anionen muss dies mit dem relativ starren Aufbau der Teilchen erklärt werden.

Unter dem Gesichtspunkt, dass die meisten Chalkogenidometallate nicht isoliert vorliegen, sondern im erheblichen Maße von ihrer koordinativen Umgebung beeinflusst werden, befinden sich alle ermittelten Werte für die Pb–Se- bzw. Pb–Te-Bindungslängen in den erwarteten Bereichen.

Durch die reduktive Spaltung des Bi–Ch-Netzwerks in Bi_2Ch_3 (Ch = Se, Te) mit einer Alkalimetall-Ammoniak-Lösungen konnte eine Reihe von Solvaten mit Trichalkogenidomonobismutaten dargestellt werden, die in dieser Form bis dato nur in ternären Festkörperphasen beobachtet werden konnten. Die Bindungslängen passen gut zu bekannten Werten ^[11, 12, 13] und werden an dieser Stelle nicht gesondert diskutiert. Auch ein Tritelluridoanitimonat konnte in der Verbindung $\text{Rb}(18\text{-Krone-6})[\text{Rb}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{RbSbTe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$ erhalten werden.

Aufgrund der geringeren Ladung treten die $[\text{PnCh}_3]^{3-}$ -Anionen im Gegensatz zu den Trichalkogenidomonoplumbaten in den Verbindungen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiTe}_3 \cdot \text{NH}_3$ auch in isolierter Form auf.

In den Ammoniakaten $\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$, $\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2\text{CsBiSe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$, $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{KBiTe}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ und $\text{Rb}(18\text{-Krone-6})[\text{Rb}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{RbSbTe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$ liegen die Anionen von Alkalimetallen koordiniert vor. Ein Vergleich mit den entsprechenden ternären Phasen zeigte, dass der Einbau von 18-Krone-6- und Ammoniakmolekülen zu einer Aufweitung der jeweiligen Ionenpackung und damit zu einer deutlichen Reduktion der Koordinationszahl führt. Die vier letztgenannten Verbindungen zeichnet eine klar ersichtliche Verwandtschaft bezüglich der Ion-Ion- und Ion-

Dipol-Wechselwirkungen aus. Die Anionen darin werden über Kontakte zu ähnlich positionierten Kationen zu eindimensionalen unendlichen Ketten verknüpft. Im Falle der Selenidobismutate und des Telluridoantimonats resultieren dabei $^1[A_3PnCh_3]^-$ ($A =$ Alkalimetall, $Pn =$ Pnikogen, $Ch =$ Chalkogen), im Telluridobismutat dagegen $^1[K_2BiTe_3]^-$ -Ketten, wobei sich der Unterschied aus einer unbesetzten Koordinationsstelle ergibt. Desweiteren werden in den drei letztgenannten Verbindungen die an das Anion gebundenen Kationen in ähnlicher Weise von Kronenethermolekülen koordiniert. Bezüglich der Verschiedenartigkeit dieser Ammoniakate lässt sich zum einen das in $K(18\text{-Krone-6})_2KBiTe_3 \cdot 6NH_3$ vom Anion „weggerückte“ Kation anführen, das in Form eines $[K(18\text{-Krone-6})(NH_3)_2]^+$ -Komplex vorliegt. Zum anderen unterscheiden sich die beiden Selenidobismutatstrukturen in der Konformation eines Kronenethermoleküls, das in der Verbindung $K(18\text{-Krone-6})[K_2(18\text{-K-6})]_{0.5}KBiSe_3 \cdot 2.5NH_3$ die Bildung von $^2[K(18\text{-Krone-6})[K_2(18\text{-K-6})]_{0.5}KBiSe_3]$ -Schichten ermöglicht, während in $[Cs(18\text{-Krone-6})]_2CsBiSe_3 \cdot 8NH_3$ eindimensionale $^1[\{Cs(18\text{-Krone-6})\}_2CsBiSe_3]$ -Ketten auftreten.

3.3 Chalkogenide

3.3.1 Einführung

Das Vorliegen von Chalkogeniden neben Chalkogenidometallaten in Lösungen ist allgemein bekannt. In der Literatur finden sich genügend Beispiele, in denen durch Solvolyse entsprechender ternärer Phasen Polychalkogenide als Neben- oder Hauptprodukte auskristallisierten. Hier sind beispielsweise die Polyselenide $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Se}_5] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ und $[\text{PPN}]_2[\text{Se}_4] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ ^[82] zu nennen, die durch Auflösen von Cs_3TaSe_4 in Acetonitril unter Anwesenheit von 18-Krone-6 erhalten wurden. Auch das $[\text{Ba}(2,2,2\text{-crypt})][\text{Se}_4] \cdot \text{en}$ ^[83], das aus einer Lösung von BaBiSe_3 in Ethylendiamin in Anwesenheit von 2,2,2-crypt isoliert wurde, oder aber das Polytellurid $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{Te}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ^[84], das aus einer gesättigten Lösung aus K_4SnTe_4 in Methanol durch Behandlung mit einer Lösung aus Tetraphenylphosphoniumbromid in Methanol kristallisierte, können hier aufgeführt werden. Ein Beispiel aus der jüngeren Literatur ist das Polytellurid ${}^1_6[\text{Te}_6\text{--Te}_4]^{4-}$ ^[85]. Es tritt neben $[\text{Sn}_2\text{Te}_3]^{2-}$ bei der Reaktion von $\text{K}_2\text{Cs}_2\text{Sn}_9$ mit Te in Ethylendiamin auf. Ebenfalls erst kürzlich konnte ein Polysulfid in dem Ammoniakat $\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\text{RbS}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ ^[86] veröffentlicht werden, das bei Versuchen, Sulfidosilicate darzustellen, aus einer Lösung von SiS_2 , Rb und 18-Krone-6 in flüssigem Ammoniak isoliert werden konnte.

Die Polytelluride sind im Vergleich zu den leichteren Chalkogeniden aufgrund der Fähigkeit von Tellur, mehr als nur zwei Bindungen eingehen zu können und somit Ladungen von größer -2 aufzuweisen, strukturell besonders interessant und erfreuen sich unter anderem deshalb eines großen Forschungsinteresses ^[87].

Bis heute sind seit den Anfängen von *Hugot*, der 1900 die Reaktion von Tellur mit Natrium in flüssigem Ammoniak ^[88] untersuchte, eine Vielzahl von Polytelluriden publiziert worden. 1922 postulierte *Kraus* nach Untersuchungen derartiger Lösungen das Vorhandensein von Te^{2-} - und $[\text{Te}_4]^{2-}$ -Ionen ^[89]. Diese wurden schließlich von *Zintl*, *Goubeau*, und *Dullenkopf* 1931 bestätigt und um das $[\text{Te}_2]^{2-}$ -Anion erweitert ^[90]. Die Charakterisierung eines Tellurids mit „organischen“ Kationen gelang erstmals 1977 mit der Synthese von $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Te}_3]$ ^[91].

Neben Te^{2-} oder diskreten, kettenförmigen Te_n^{2-} sind heute in Verbindungen auch höherdimensionale telluridische Teilstrukturen bekannt. An dieser Stelle können helikale ${}^1_6[\text{Te}_6^{2-}]$ -Ketten ^[92], sich aus aneinander gebundenen Ringen aufbauende

${}^2_{\infty}[\text{Te}_6^-]$ -Schichten ^[93] oder aber ${}^2_{\infty}[\text{Te}_4^-]$ -Schichten mit T-förmigen Baueinheiten ^[94] als Beispiele angeführt werden. Darüber hinaus ist in dieser Reihe das dreidimensionale ${}^3_{\infty}[\text{Te}_6^{3-}]$ -Netzwerk nennenswert, das sich aus Dreiecken und Hanteln aufbaut ^[95].

Zudem existieren Verbindungen mit diskret, im Sinne von „0-dimensional“, vorliegenden Polytelluriden, die eine Erhöhung der Bindigkeit aufweisen, wie z. B. das Z-förmig gebaute $[\text{Te}_5]^{4-}$ in NaTe ^[96] oder das bicyclische Te_8^{2-} in $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2]_2\text{Te}_8$ ^[97].

Eine Besonderheit unter den Telluriden stellen die besonders tellurreichen Verbindungen wie $\text{Cs}_4\text{Te}_{28}$ ^[98] und $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ ^[99] dar. $\text{Cs}_4\text{Te}_{28}$ beinhaltet isoliert vorliegende Te_8 -Kronen, Te_6^{2-} -Zick-Zack-Ketten und Te_4 -Ringe. In $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ finden sich Te_8 -Ringe und 2-dimensionale unendliche Schichten.

3.3.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_2$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Das Ammoniakat $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_2$ wurde in Form roter Kristalle aus einem Ansatz isoliert, für den 1.895 g (2.894 mmol) der binären Phase Bi_2Se_3 und 0.01 g (1.441 mmol) Li eingewogen und anschließend ca. 30 ml Ammoniak aufkondensiert wurden. Nach einer Lagerzeit von ca. drei Wochen konnten aus der grün gefärbten Reaktionslösung rote Kristalle von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_2$ isoliert und röntgenographisch untersucht werden. Nach etwa zwei Jahren wurden in der gleichen Reaktionslösung Kristalle von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_3$ ausgemacht.

Die Lösung der Struktur der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_2$ gelang unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der triklinen Raumgruppe $P \bar{1}$. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurden die H-Atome der an Lithium gebundenen Ammoniakmoleküle mittels geeigneter Reitermodelle (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert.

Der Datensatz wurde empirisch unter Verwendung des Programms PLATON (DELrefABS)^[34] absorptionskorrigiert. Am Ende der Verfeinerung wurde ebenfalls mittels PLATON (ADDSYM)^[34] die Symmetrie überprüft und auf mögliche Wasserstoffbrückenbindungen (CALC HBOND) hin getestet.

In Tab. 33 sind die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_2$ aufgelistet.

Summenformel	$\text{Li}_2\text{Se}_2\text{N}_8\text{H}_{24}$
molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	308.07
Kristallgröße/ mm	0.1 x 0.1 x 0.06
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$
Zellparameter	
$a/ \text{\AA}$	6.543(1)
$b/ \text{\AA}$	9.566(2)
$c/ \text{\AA}$	11.473(2)
$\alpha/ ^\circ$	85.10(3)
$\beta/ ^\circ$	83.33(3)
$\gamma/ ^\circ$	72.17(3)
Volumen/ \AA^3	678.0(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Dichte/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.509
Absorptionskorrektur	DELrefABS ^[34]
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	5.426
$F(000)$	308
Detektorabstand/ mm	60
Belichtungszeit/ min	7
φ - Inkrement/ $^\circ$	1
θ - Bereich/ $^\circ$	2.79 – 25.34
Vollständigkeit gegenüber $\theta/ \%$	91.6
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	3565/ 2269
R_{int}	0.0802
Parameters/ Restraints	117/ 0
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0810, 0.1929
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.1225, 0.2189
GooF ²	0.966
Restelektronendichte/ $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	1.966/ –1.582

Tab. 34: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_2$.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit, gleichzeitig eine Formeleinheit $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_2$, setzt sich aus einem Diselenid und zwei Lithiumtetraamminkomplexen zusammen. Alle Atome liegen auf allgemeinen Lagen ($2i$) der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit ist demnach in der Elementarzelle zweimal enthalten.

Diese ist in Abb. 66 gezeigt, wobei die relevanten Atomabstände und Bindungswinkel der Bildunterschrift entnommen werden können.

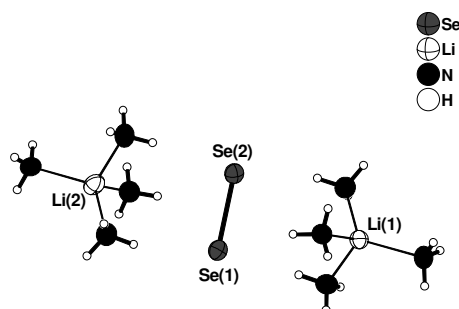


Abb. 69: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_2$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]:

$\text{Se}(1) - \text{Se}(2) = 2.431(2)$, $\text{Li} - \text{N} = 2.03(2) - 2.14(2)$, $\text{N} - \text{Li} - \text{N} = 94.4(9) - 124(1)$.

Die Se–Se-Bindungslänge im Diselenid beträgt $2.431(2) \text{ \AA}$ und ist somit marginal größer als der Entsprechende im Ammoniakat $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ mit $2.4067(4) \text{ \AA}$ ^[100]. Dies kann mit der erhöhten gegenseitigen Abstoßung der Ladungen, die sich formal an den Selenatomen befinden, begründet werden. Im Vergleichsammoniakat sind Rubdiumionen an das Anion gebunden, die zur Reduktion der Ladungsdichte des Anions führen und demzufolge zu kürzeren Se–Se-Bindungsängen.

Es findet sich kein Anion im Abstand von unter 5 \AA vom Diselenid entfernt. Zur Kompensation der zweifach negativen Ladung des Anions beinhaltet die Verbindung zwei $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplexe.

Zwischen den Anionen und den kationischen Komplexen treten außer Wasserstoffbrückenbindungen keinerlei Wechselwirkungen auf. Die enthaltenen $\text{Se} \cdots \text{H} - \text{N}$ -Brückenbindungen sind in Abb. 67 gezeigt. In Tab. 34 sind die dazugehörigen Abstands- und Winkelwerte wiedergegeben.

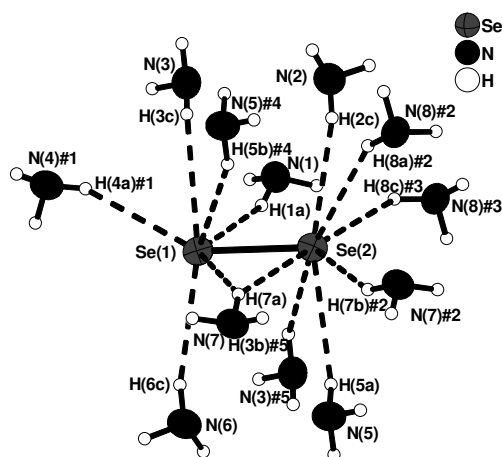


Abb. 70: $\text{Se}\cdots\text{H}$ -Brückenbindungen in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_2$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetricoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: , #1 = $-x, 1-y, 1-z$; #2 = $1-x, 2-y, -z$; #3 = $x, -1+y, z$; #4 = $-1+x, y, z$; #5 = $1+x, y, z$.

D – H \cdots A	d(H \cdots A) [Å]	d(D \cdots A) [Å]	$\angle(\text{D} - \text{H}\cdots\text{A}) [^\circ]$
N(1)–H(1a) \cdots Se(1)	2.85(3)	3.71(3)	158.07(3)
N(3)–H(3c) \cdots Se(1)	2.91(3)	3.69(4)	145.64(3)
N(4)#1–H(4a)#1 \cdots Se(1)	2.99(5)	3.85(6)	148.70(1)
N(5)#4–H(5b)#4 \cdots Se(1)	2.96(5)	3.77(1)	149.00(1)
N(6)–H(6c) \cdots Se(1)	2.85(3)	3.71(4)	157.74(4)
N(7)–H(7a) \cdots Se(1)	2.94(5)	3.72(6)	145.40(1)
N(2)–H(2c) \cdots Se(2)	2.78(3)	3.65(4)	160.98(4)
N(3)#5–H(3b)#5 \cdots Se(2)	2.86(5)	3.70(6)	152.42(1)
N(5)–H(5a) \cdots Se(2)	2.94(3)	3.74(4)	146.32(3)
N(7)–H(7a) \cdots Se(2)	2.90(3)	3.71(2)	150.14(3)
N(7)#2–H(7b)#2 \cdots Se(2)	2.97(5)	3.78(5)	148.39(1)
N(8)#2–H(8a)#2 \cdots Se(2)	2.94(4)	3.77(4)	152.24(1)
N(8)#3–H(8c)#3 \cdots Se(2)	2.98(3)	3.75(5)	143.71(2)

Tab. 35: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_2$.

Jedes symmetrieunabhängige Ammoniakmolekül ist an mindestens einer N–H \cdots Se-Brückenbindung beteiligt. Die H \cdots Akzeptorabstände reichen von 2.85(3) bis 2.99(5) Å und sind demnach gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien (3.1 Å) um ca. 4 bis 8 % verkürzt.

3.3.3 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_3$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Das Ammoniakat $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_3$ konnte in Form grüner Kristalle isoliert werden, wobei aus dem gleichen Ansatz bereits zwei Jahre zuvor die Isolierung der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_2$ gelang.

Es wurden 1.895 g (2.894 mmol) der binären Phase Bi_2Se_3 und 0.01 g (1.441 mmol) Li eingewogen und anschließend ca. 30 ml Ammoniak aufkondensiert. Nach einer Lagerzeit des grün gefärbten Ansatzes von gut zwei Jahren, konnte ein Kristall von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_3$ für die röntgenographische Untersuchung präpariert werden.

Die Lösung der Struktur der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_3$ erfolgte unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe $C c$. Die zentrosymmetrische Raumgruppe $C 2/c$ scheint nicht vorzuliegen, da Adsymm keine zweizählige Drehachse finden konnte. Auch die Versuche Letztere rein optisch zu erkennen misslangen. Nichts desto trotz wurde versucht die Struktur in der Raumgruppe $C 2/c$ zu lösen. Dies führte zu keinen sinnvollem Ergebnis. Deshalb wurde die zur Beschreibung geeignetere Raumgruppe $C c$ gewählt, für die auch ein $|E^2-1|$ -Wert von 0.718 als grober Anhaltspunkt für Nichtzentrosymmetrie spricht.

Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome der Ammoniakmoleküle, die alle Bestandteil von Lithiumtetraamminkomplexen sind, wurden mit geeigneten Reitermodellen (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Anschließend wurde der Datensatz empirisch unter Verwendung des Programms PLATON (DELrefABS) ^[34] absorptionskorrigiert. Am Ende der Verfeinerung wurde mittels PLATON (ADDSYM) die Symmetrie überprüft und auf das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen (CALC HBOND) getestet.

In Tab. 35 sind die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_3$ aufgelistet.

Summenformel	$\text{Li}_2\text{Se}_3\text{N}_8\text{H}_{24}$
molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	387.03
Kristallgröße/ mm	0.1 x 0.1 x 0.1
Kristallfarbe	grün
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
Zellparameter	
$a/\text{\AA}$	20.884(4)
$b/\text{\AA}$	19.882(4)
$c/\text{\AA}$	12.366(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	117.80(3)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ \AA^3	4541(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	12
Dichte/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.698
Absorptionskorrektur	DELrefABS ^[34]
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	7.267
$F(000)$	2256
Detektorabstand/ mm	70
Belichtungszeit/ min	6
φ - Inkrement/ $^\circ$	0.9
θ - Bereich/ $^\circ$	1.95 – 25.90
Vollständigkeit gegenüber θ / %	99.5
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	31948/ 8747
R_{int}	0.1238
Parameters/ Restraints	376/ 2
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0416, 0.0940
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.0541, 0.0972
GooF ²	0.920
Restelektronendichte/ $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	2.344/ –0.595
Flack Parameter	–0.02(2)

Tab. 36: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_3$.

Strukturbeschreibung

Die Titelverbindung setzt sich aus isoliert vorliegenden Triseleneniden $[\text{Se}_3]^{2-}$ und Lithiumtetraamminkomplexen zusammen. Die asymmetrische Einheit beinhaltet drei Formeleinheiten der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_3$ und ist in der Elementarzelle viermal enthalten. Alle Atome liegen auf allgemeinen Lagen ($4e$) der Raumgruppe Cc . Abb. 68 zeigt die asymmetrische Einheit, die sowohl den anionischen als auch den kationischen Strukturteil der Verbindung wiedergibt.

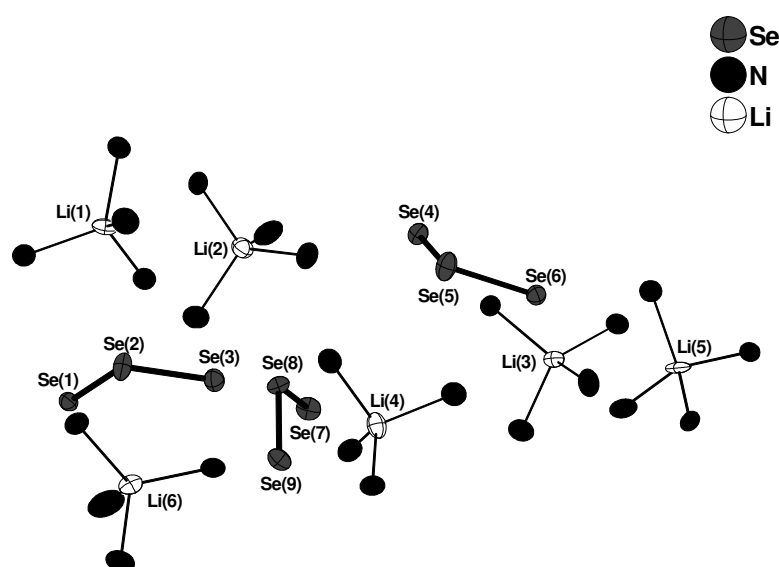


Abb. 71: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $\text{Se}(1) - \text{Se}(2) = 2.361(1)$, $\text{Se}(2) - \text{Se}(3) = 2.358(1)$, $\text{Se}(4) - \text{Se}(5) = 2.355(1)$, $\text{Se}(5) - \text{Se}(6) = 2.341(1)$, $\text{Se}(7) - \text{Se}(8) = 2.337(1)$, $\text{Se}(8) - \text{Se}(9) = 2.347(1)$, $\text{Li} - \text{N} = 2.02(2) - 2.13(2)$, $\text{Se}(1) - \text{Se}(2) - \text{Se}(3) = 109.19(5)$, $\text{Se}(4) - \text{Se}(5) - \text{Se}(6) = 111.77(5)$, $\text{Se}(7) - \text{Se}(8) - \text{Se}(9) = 111.65(5)$, $\text{N} - \text{Li} - \text{N} = 97.1(6) - 121.5(8)$; H-Atome wurden aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen.

Die $[\text{Se}_3]^{2-}$ -Anionen sind gewinkelt mit Se–Se–Se-Winkel nahe 109° aufgebaut. Die Ladungen werden formal den endständigen Selenatomen zugeschrieben. Die Se–Se-Bindungslängen nehmen Werte zwischen $2.337(1) - 2.361(1) \text{ \AA}$ an und sind erwartungsgemäß kürzer als im Diselenid der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_2$ (2.431 \AA). Dies kann mit der

geringeren Ladungsabstoßung im $[\text{Se}_3]^{2-}$ verglichen mit $[\text{Se}_2]^{2-}$ begründet werden. Die Werte sind im Allgemeinen auch kürzer als die in den Ammoniakaten $\text{Li}(\text{NH}_3)_4\text{RbSe}_3$ (2.3628(7), 2.3611(7) Å) und $\text{Na}(\text{NH}_3)_5\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ (2.3634(3) Å) ^[100], die ebenfalls Triselenide beinhalten. Im Unterschied zu den eben zitierten Verbindungen liegen die $[\text{Se}_3]^{2-}$ -Anionen in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_3$, wie bereits erwähnt, isoliert vor, während sie in den Literaturammoniakaten über Rubidiumionen zu ${}^\infty[\text{RbSe}_3]^-$ -Ketten verknüpft werden. Abb. 69 zeigt einen Strukturausschnitt von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_3$ mit Polyederdarstellung der Kationenkomplexe.

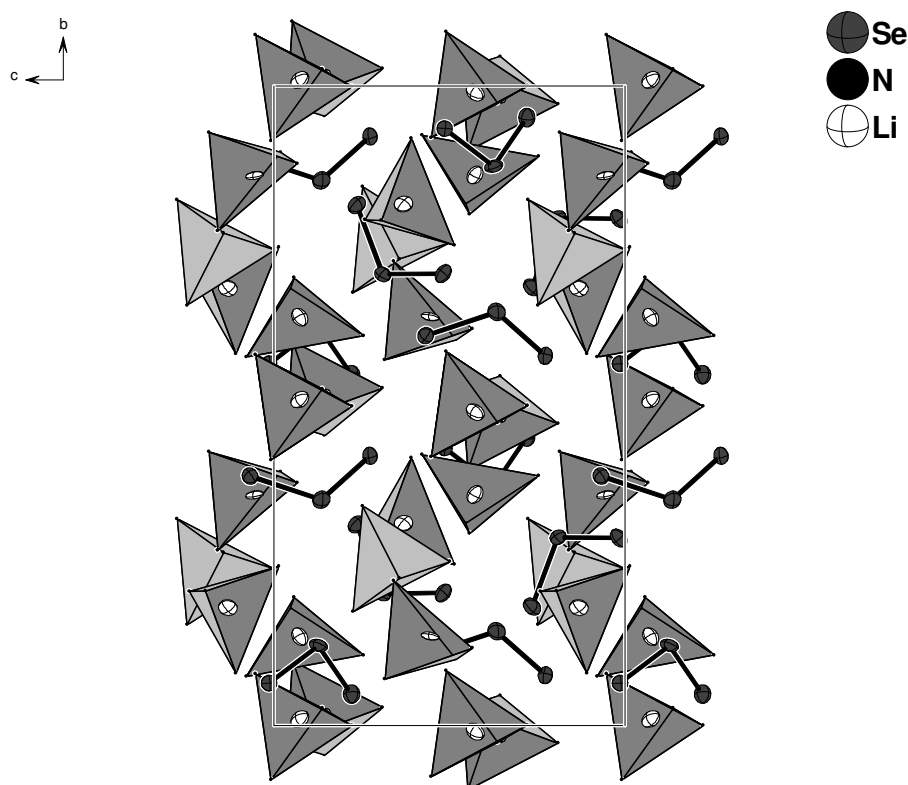


Abb. 72: Strukturausschnitt der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Lithiumtetraamminkomplexe in Polyederdarstellung; H-Atome wurden aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen.

Zwischen den Selenatomen der Triselenide und den an den Lithiumionen gebundenen Ammoniakmolekülen konnten eine Vielzahl von Wasserstoffbrückenbindungen ermittelt werden. Diese alle bildhaft darzustellen und zu beschriften würde jede Übersichtlichkeit

sprengen. Deshalb sind sie lediglich in Tab. 36 mit den relevanten Abstandswerten und Winkeln zusammengestellt.

D – H...A	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	∠(D – H...A) [°]
N(2) – H(2c)...Se(1)	2.916	3.699	145.0
N(24)#1 – H(24a)#1...Se(1)	2.798	3.622	159.0
N(19)#2 – H(19b)#2...Se(1)	2.904	3.758	156.9
N(18)#2 – H(18c)#2...Se(1)	2.662	3.552	165.8
N(6)#3 – H(6c)#3...Se(1)	2.909	3.800	166.6
N(4) – H(4a)...Se(1)	2.972	3.826	156.9
N(20)#4 – H(20b)#4...Se(1)	2.829	3.735	174.1
N(8)#3 – H(8b)#3...Se(1)	2.976	3.840	139.0
N(24) – H(24b)...Se(2)	2.756	3.566	148.8
N(2) – H(2a)...Se(3)	2.976	3.724	140.5
N(13)#5 – H(13a)#5...Se(3)	2.949	3.751	147.8
N(14) – H(14b)...Se(3)	2.932	3.800	160.2
N(16) – H(16c)...Se(3)	2.892	3.728	153.5
N(12) – H(12a)...Se(4)	2.873	3.734	158.6
N(7) – H(7a)...Se(4)	2.932	3.733	147.7
N(15)#5 – H(15b)#5...Se(4)	2.939	3.713	143.8
N(4)#6 – H(4c)#6...Se(4)	2.961	3.857	168.7
N(8) – H(8c)...Se(5)	2.754	3.554	147.3
N(3)#6 – H(3b)#6...Se(5)	2.929	3.759	152.4
N(12)#7 – H(12c)#7...Se(6)	2.822	3.720	169.0
N(11)#7 – H(11b)#7...Se(6)	2.982	3.872	166.2
N(20) – H(20a)...Se(6)	2.753	3.614	158.3
N(17) – H(17b)...Se(6)	2.842	3.589	140.3
N(6)#6 – H(6a)#6...Se(6)	2.762	3.673	173.4
N(18)#5 – H(18a)#5...Se(6)	2.932	3.813	163.3
N(10) – H(10a)...Se(6)	2.848	3.756	176.1
N(17)#5 – H(17c)#5...Se(6)	2.821	3.726	172.7
N(9)#7 – H(9b)#7...Se(7)	2.911	3.806	167.3
N(16) – H(16b)...Se(7)	2.861	3.688	151.7
N(13) – H(13b)...Se(7)	2.953	3.687	138.2
N(23) – H(23b)...Se(7)	2.953	3.764	149.3
N(14)#7 – H(14a)#7...Se(7)	2.947	3.797	156.2
N(20)#3 – H(20c)#3...Se(8)	2.762	3.620	157.5

N(11)#8 – H(11a)#8...Se(8)	2.760	3.649	165.8
N(18)#3 – H(18b)#3...Se(8)	2.749	3.599	155.9
N(1)#9 – H(1c)#9...Se(9)	2.787	3.666	162.9
N(7)#9 – H(7b)#9...Se(9)	2.929	3.732	147.9
N(3)#9 – H(3c)#9...Se(9)	2.849	3.722	160.9
N(6)#9 – H(6b)#9...Se(9)	2.842	3.702	148.9
N(19)#8 – H(19a)#8...Se(9)	2.770	3.673	171.5

Tab. 37: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $[Li(NH_3)_4]_2Se_3$;

Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = x, 1–y, 0.5+z; #2 = 1+x, 1–y, 1.5+z; #3 = 0.5+x, 1.5–y, 0.5+z; #4 = 1+x, y, 1+z; #5 = x, 1–y, 0.5+z; #6 = –0.5+x, 1.5–y, –0.5+z; #7 = x, 1–y, –0.5+z; #8 = 0.5+x, 0.5+y, z; ; #9 = x, y, –1+z.

Die H-Akzeptorabstände reichen von 2.749 bis 2.98 Å und sind demnach gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome (3.1 Å) um ca. 4 bis 11 % verkürzt.

3.3.4 Darstellung und Charakterisierung von $[K(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Die Verbindung $[K(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$ konnte in Form violetter Kristalle isoliert werden, wobei aus dem gleichen Ansatz die Verbindung $K(18\text{-Krone-6})\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ stammt.

Für die Darstellung wurden 0.117 g (0.349 mmol) der binären Phase PbTe, 0.013 g (0.332 mmol) K und 0.093 g (0.349 mmol) 18-Krone-6 eingewogen und anschließend ca. 30 ml Ammoniak aufkondensiert. Nach einer Lagerzeit von ca. sechs Monaten konnten aus dem Ansatz violette Kristalle von $[K(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$ isoliert und röntgenographisch untersucht werden.

Die Lösung der Struktur der Verbindung $[K(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$ gelang unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe $C 2/c$. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurden die H-Atome des 18-Krone-6-Moleküls mit geeignetem Reitermodell (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Der Datensatz wurde numerisch unter Verwendung der Programme X-RED/ X-SHAPE^[32, 33] absorptionskorrigiert. Am Ende der Verfeinerung wurde mittels PLATON (ADDSYM)^[34] die Symmetrie überprüft. Die relativ hohe Restelektronendichte befindet sich unter 1 Å von den Telluratomen entfernt. Ein geeignetes Fehlordnungsmodell konnte nicht ermittelt werden.

In Tab. 37 sind die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $[K(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$ aufgelistet.

Summenformel	$\text{K}_2\text{Te}_2\text{O}_{12}\text{C}_{24}\text{H}_{48}$
molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	862.02
Kristallgröße/ mm	0.1 x 0.1 x 0.1
Kristallfarbe	violett
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C 2/c$
Zellparameter	
$a/\text{\AA}$	23.032(5)
$b/\text{\AA}$	8.632(2)
$c/\text{\AA}$	19.769(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	112.91(3)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ \AA^3	3620(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.582
Absorptionskorrektur	X-RED/ X-SHAPE [32, 33]
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	1.891
$F(000)$	1720
Detektorabstand/ mm	60
Belichtungszeit/ min	7
φ - Inkrement/ $^\circ$	0.7
θ - Bereich/ $^\circ$	2.93 – 25.67
Vollständigkeit gegenüber $\theta/ \%$	93.7
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	10008/ 3210
R_{int}	0.0708
Parameters/ Restraints	193/ 0
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0712, 0.1790
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.0804, 0.1867
GooF ²	1.105
Restelektronendichte/ $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	2.975/ –1.497

Tab. 38: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$.

In der asymmetrischen Einheit der Verbindung befinden sich ein Telluratom, ein Kaliumatom, und ein 18-Krone-6-Molekül. Die Verbindung beinhaltet keine Ammoniakmoleküle. Alle Atome liegen auf allgemeinen Lagen (8f) der Raumgruppe $C 2/c$. Um den strukturellen Aufbau der Verbindung wiederzugeben, wurde als Formeleinheit die doppelte asymmetrische Einheit gewählt. Somit sind in der Elementarzelle vier Formeleinheiten von $[K(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$ enthalten.

Die anionische Komponente in $[K(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$ bildet ein dem Peroxid isovalenzelektronisches Ditellurid. Der Te–Te-Abstand darin beträgt 2.807(1) Å und ist somit etwas länger als der im $[\text{Te}_2]^{2-}$ der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Te}_2$ ^[101] mit 2.770(1) Å. Die nächsten Telluratome liegen weiter als 5 Å vom Anion entfernt. Abb. 70 zeigt eine Formeleinheit $[K(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$ mit allen vorhandenen Wechselwirkungen. In der Bildunterschrift befinden sich relevante Abstände und Winkel.

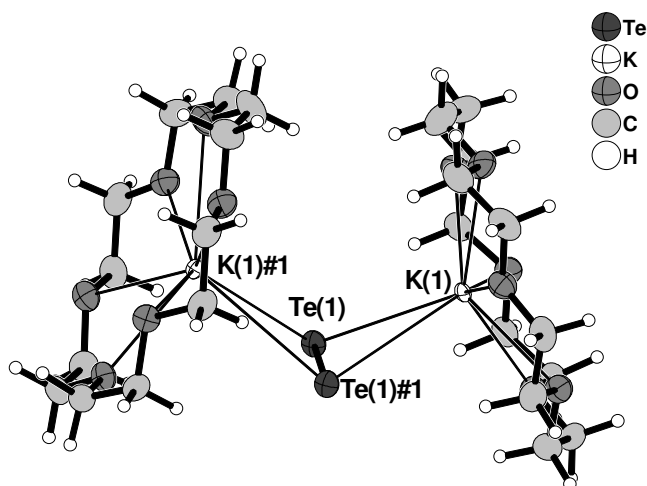


Abb. 73: $[\text{Te}_2]^{2-}$ -Anion und dessen Kaliumkoordinationssphäre der Verbindung $[K(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]:
 $\text{Te}(1) - \text{Te}(1)\#1 = 2.807(1)$, $\text{Te}(1) - \text{K}(1) = 3.660(1)$, $\text{Te}(1) - \text{K}(1)\#1 = 3.513(1)$, $\text{K}(1) - \text{O}(18\text{-Krone-6}) = 2.855(5) - 3.072(5)$, $\text{K}(1) - \text{Telluridhantelmitte} - \text{K}(1)\#1 = 114.2$; Symmetrieeoperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $-x, y, -z+0.5$.

Das Anion wird von zwei Kaliumkationen koordiniert, die η^2 -artig an die beiden Telluratome des Anions gebunden sind. Im Gegensatz zu der im folgenden Abschnitt 3.3.5 beschriebenen Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$, in der sich die beiden koordinierenden Alkalimetallionen und die beiden Telluratome nahezu in einer Ebene befinden, zeigt sich hier

eine Art „Schmetterlingsanordnung“ mit einem K-Telluridhantelmittelpunkt-K-Verkippungswinkel von 114.2° .

Zusätzlich zu den Telluratomen werden die Kationen noch von je einem Kronenethermolekül im Abstand von $2.855(5)$ bis $3.072(5)$ Å koordiniert, so dass sich ein neutraler, molekularer Ionenkomplex $[K(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$ ergibt. Die Kaliumionen sind dabei um 0.944 Å aus dem Zentrum des Ethermoleküls in Richtung Anion ausgelenkt.

Zur Verdeutlichung der Anordnung von Kationen und Anionen ist in Abb. 71 ein Strukturausschnitt in Blickrichtung entlang der kristallographischen b -Achse gezeigt.

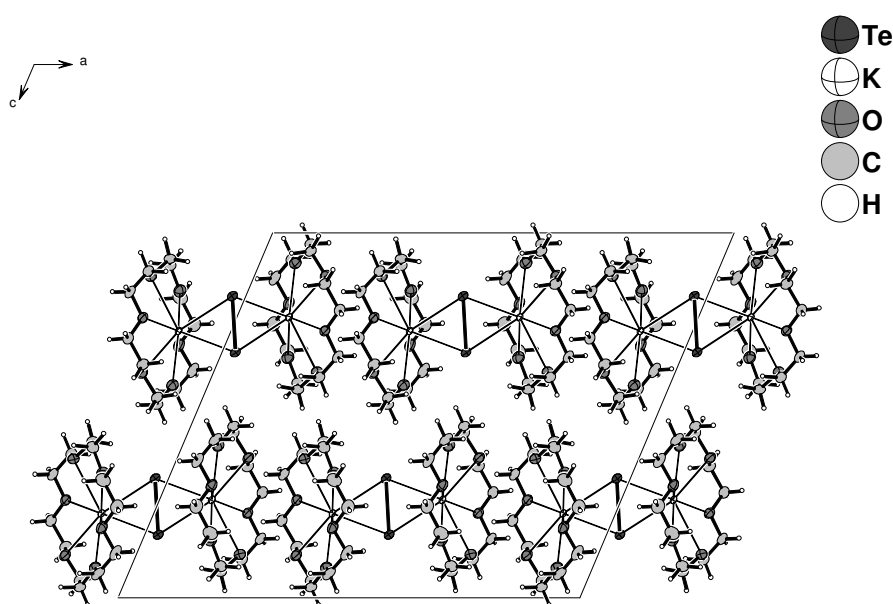


Abb. 74: Strukturausschnitt aus der Verbindung $[K(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$ mit Blickrichtung entlang b ; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit;

3.3.5 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Das Ammoniakat $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ konnte in Form violetter Kristalle isoliert werden, wobei aus dem gleichen Ansatz die Verbindungen $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbPbTe}_2\text{OH} \cdot 3.5\text{NH}_3$ und $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ erhalten wurden.

Die Synthese erfolgte durch Einwaage von 1.348 g (4.026 mmol) der binären Phase PbTe, 0.344 g (4.025 mmol) Rb und 1.057 g (3.999 mmol) 18-Krone-6 in ein Schlenkgefäß, in das ca. 30 ml Ammoniak kondensiert wurden. Nach einer etwa sechsmonatigen Lagerung des violett gefärbten Ansatzes konnten, neben roten Kristallen von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, auch violette Kristalle des Ammoniakats $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ röntgenographisch untersucht werden.

Die Lösung der Struktur der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ gelang unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurden die H-Atome des 18-Krone-6-Moleküls mittels geeigneter Reitermodelle (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle konnten durch Differenzfouriersynthese ermittelt und verfeinert werden, wobei teilweise mit Abstandsrestraints (SADI) bei N(1), N(4) und N(6)) gearbeitet wurde. Es folgte eine empirische Absorptionskorrektur des Datensatzes unter Verwendung des Programms PLATON (DELrefABS) ^[34]. Am Ende der Verfeinerung wurde ebenfalls mittels PLATON (ADDSYM) ^[34] die Symmetrie überprüft und auf Vorhandensein möglicher Wasserstoffbrückenbindungen (CALC HBOND) getestet.

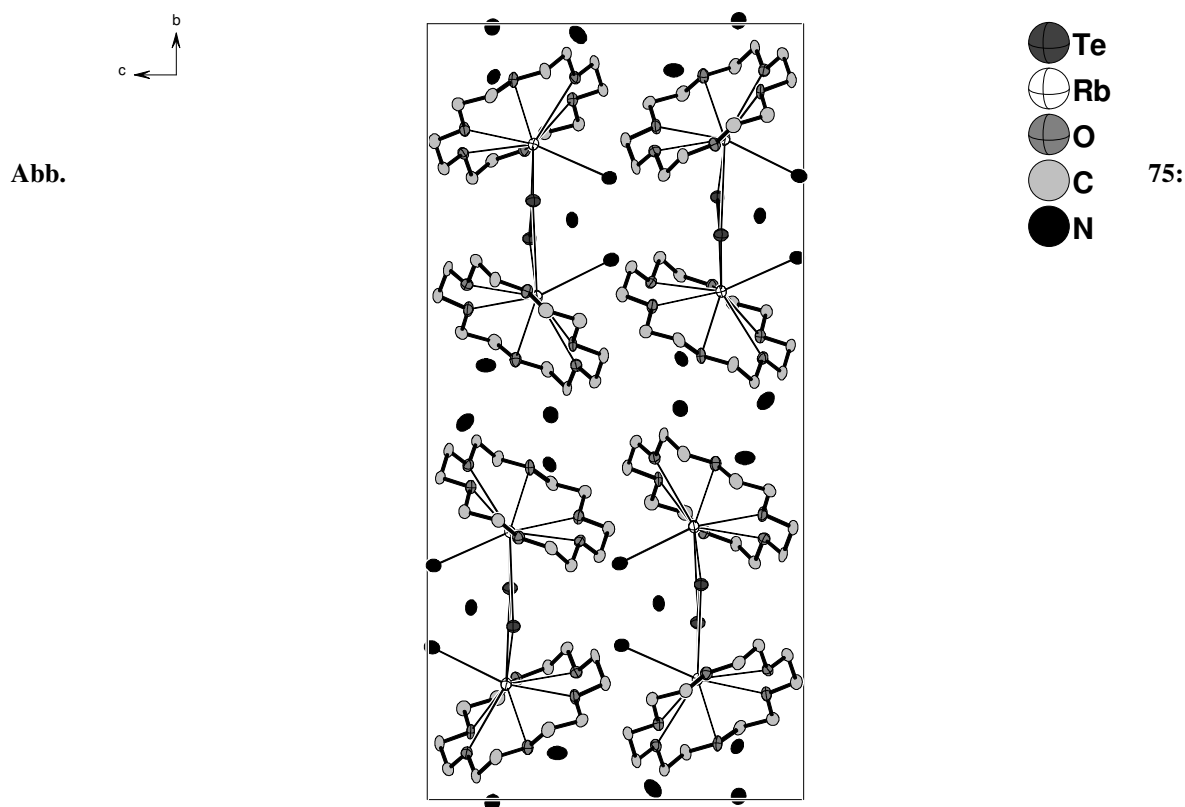
In Tab. 38 sind die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ aufgelistet.

Summenformel	Rb ₂ Te ₂ O ₁₂ N ₇ C ₂₄ H ₆₉
molare Masse / g · mol ⁻¹	1074.00
Kristallgröße/ mm	0.1 x 0.1 x 0.1
Kristallfarbe	violett
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zellparameter	
<i>a</i> / Å	10.009(2)
<i>b</i> / Å	30.478(6)
<i>c</i> / Å	14.798(3)
α °	90
β °	90.44(3)
γ °	90
Volumen/ Å ³	4514(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte/ g·cm ⁻³	1.580
Absorptionskorrektur	DELrefABS ^[34]
Absorptionskoeffizient/ mm ⁻¹	3.488
<i>F</i> (000)	2144
Detektorabstand/ mm	60
Belichtungszeit/ min	12
φ - Inkrement/ °	0.7
θ - Bereich/ °	2.43 – 27.95
Vollständigkeit gegenüber θ / %	85.8
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	21496/ 9309
<i>R</i> _{int}	0.0814
Parameters/ Restraints	532/ 9
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)), <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0381, 0.0707
<i>R</i> ₁ (alle Daten), <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0968, 0.0809
GooF ²	0.761
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	0.952/ –0.698

Tab. 39: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von [Rb(18-Krone-6)]₂Te₂ · 7NH₃.

Strukturbeschreibung

Das Ammoniakat $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ kristallisiert isostrukturell zu den Verbindungen $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ ^[40] und $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ ^[102] im monoklinen Kristallsystem. Die Zellkonstanten betragen in den Bismutidverbindungen 10.1586(6)/ 10.1477(7) Å, 30.573(1)/ 31.257(2) Å, 14.656(1)/ 14.61(1) Å und 90.516(8)/ 90.428(9)°. Abb. 72 zeigt zu Beginn der Strukturbeschreibung die Elementarzelle von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$.



Elementarzelle der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht gezeigt.

Alle Atome der Verbindung liegen auf allgemeinen Lagen ($4e$) der Raumgruppe $P 2_1/c$. Die asymmetrische Einheit der Verbindung entspricht in diesem Fall einer Formeleinheit und ist in der Elementarzelle viermal enthalten. Abb. 73 zeigt die asymmetrische Einheit, anhand der das Anion, seine Koordinationssphäre und sämtliche auftretende Wechselwirkungen verdeutlicht werden können. In der Bildunterschrift sind die relevanten Abstände und Winkel aufgereiht.

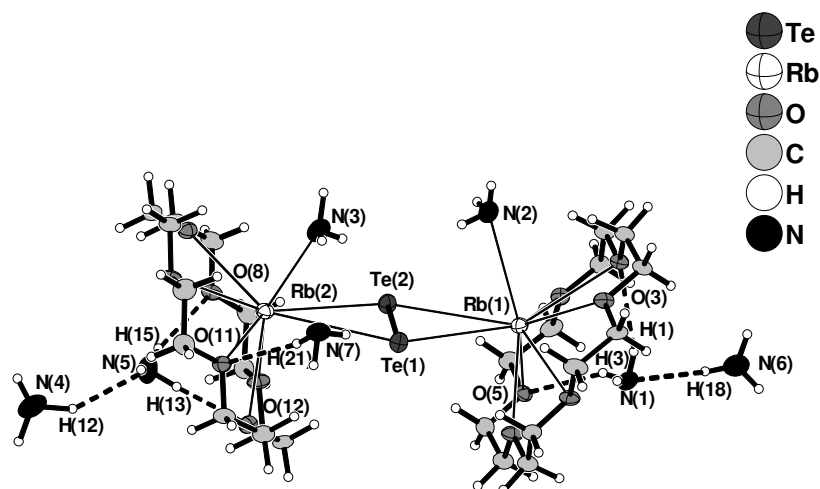


Abb. 76: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]:
 $\text{Te}(1) - \text{Te}(2) = 2.7942(7)$, $\text{Te}(1) - \text{Rb}(1) = 3.7388(9)$, $\text{Te}(1) - \text{Rb}(2) = 3.8359(9)$, $\text{Te}(2) - \text{Rb}(1) = 3.7743(9)$,
 $\text{Te}(2) - \text{Rb}(2) = 3.8268(9)$, $\text{Rb}(1) - \text{O}(18\text{-Krone-6}) = 2.976(5) - 3.316(4)$, $\text{Rb}(2) - \text{O}(18\text{-Krone-6}) = 2.974(5) - 3.301(4)$,
 $\text{Rb}(1) - \text{N}(2) = 3.277(7)$, $\text{Rb}(2) - \text{N}(3) = 3.263(8)$, $\text{Rb}(1) - \text{Telluridhantelmittelpunkt} - \text{Rb}(2) = 175.1$.

Die anionische Komponente des Ammoniakats $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ bildet ein Ditellurid. Der $\text{Te}(1)\text{--Te}(2)$ -Abstand passt mit $2.7942(7)$ Å gut zum analogen $[\text{Te}_2]^{2-}$ in $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$ ($2.807(1)$ Å). Auch hier finden sich keine Telluratome in der Umgebung unter 5 Å vom Anion entfernt. Gemeinsam ist den beiden Verbindungen auch, dass die Ditelluride jeweils von zwei Alkalimetallen η^2 -artig koordiniert werden, die ihrerseits von 18-Krone-6-Moleküle chelatisiert vorliegen und aus der Molekülebene der Kronenethermolekülen in Richtung Anion gerückt sind. Die Auslenkung der Rubidiumkationen aus dem Zentrum des Chelatliganden ist mit 1.420 und 1.423 Å deutlich größer als die der Kaliumionen in $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$ (0.944 Å). Ein wesentlicher Unterschied der koordinativen Umgebungen der Anionen in beiden Verbindungen besteht in der Anordnung der Kationen relativ zu den Anionen. Der Rb-Telluridhantelmitte-Rb-Verkippungswinkel beträgt 175.1° und spricht für eine nahezu ebene Anordnung der beteiligten Atome. Dahingegen nimmt der

K-Telluridhantelmitte-K-Verkippungswinkel in $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$ einen Wert von 114.2° an und es liegt folglich eher eine Art Schmetterlingsanordnung vor.

Wie bereits erwähnt werden die Rubidiumionen von 18-Krone-6-Molekülen koordiniert. Die Rb–O-Abstände reichen von 2.974(5) bis 3.316(4) Å. Darüber hinaus verfügt jedes Kation noch über einen Kontakt zu einem Ammoniakmolekül mit Abständen von 3.277(7) und 3.263(8) Å.

Nach einer Überprüfung auf das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen wurden die in Tab. 39 aufgeführten Wechselwirkungen als chemisch sinnvoll erachtet. Sie sind bereits in Abb. 73 eingezeichnet.

D – H...A	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	$\angle(\text{D} - \text{H} \cdots \text{A}) [^\circ]$
N(1) – H(1)...O(3)	2.52(2)	3.30(2)	154.93(1)
N(1) – H(3)...O(5)	2.618(1)	3.237(2)	146.37(3)
N(5) – H(15)...O(8)	2.51(3)	3.52(3)	157.24(2)
N(5) – H(13)...O(12)	2.324(1)	3.259(1)	168.96(2)
N(7) – H(21)...O(11)	2.523(1)	3.322(1)	167.25(2)
N(6) – H(18)...N(1)	2.563(5)	3.427(1)	162.14(2)
N(4) – H(12)...N(5)	2.40(2)	3.43(1)	148.57(2)

Tab. 40: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$.

Es lassen sich N–H...O-Brückenbindungen zwischen den Ammoniakmolekülen $\text{N}(5)\text{H}_3$, $\text{N}(1)\text{H}_3$ und $\text{N}(7)\text{H}_3$ und den Sauerstoffatomen der beiden symmetrieunabhängigen Kronenethermoleküle finden. Mit H...O-Abständen von 2.34 bis 2.62 Å liegen sie deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien mit 2.72 Å. Die N–H...O-Winkel nahe 180° verifizieren das Vorliegen dieser Wechselwirkungen. Desweiteren konnten N–H...N-Brückenbindungen von den bisher an keiner Wechselwirkung beteiligten Ammoniakmolekülen $\text{N}(4)\text{H}_3$ und $\text{N}(6)\text{H}_3$ zu den, nun als Akzeptor wirkenden, N(1)- und N(3)-Atomen beobachtet werden.

3.3.6 Darstellung und Charakterisierung von $[K(18\text{-Krone-6})]TePh \cdot 2NH_3$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Das Ammoniakat $[K(18\text{-Krone-6})]TePh \cdot 2NH_3$ konnte als Spaltungsprodukt von Diphenylditellurid erhalten werden. Es kristallisiert aus einer schwarzen Lösung aus 0.482 g (0.489 mmol) der binären Phase K_4Pb_4 , 0.2 g (0.489 mmol) Te_2Ph_2 und 0.129 g (0.488 mmol) 18-Krone-6 in ca. 30 ml Ammoniak in Form oranger Kristalle. Die Lagerungszeit des Ansatzes bis zur röntgenographischen Einkristallvermessung betrug ca. acht Monate.

Die Lösung der Struktur der Verbindung $[K(18\text{-Krone-6})]TePh \cdot 2NH_3$ gelang unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurden die H-Atome des 18-Krone-6-Moleküls und des Phenylsubstituenten mittels geeigneter Reitermodelle (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle konnten durch Differenzfouriersynthese ermittelt und frei verfeinert werden.

Der Datensatz wurde numerisch unter Verwendung der Programme X-RED/ X-SHAPE^[32, 33] absorptionskorrigiert. Am Ende der Verfeinerung wurde mittels PLATON (ADDSYM)^[34] die Symmetrie überprüft und auf das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen (CALC HBOND) getestet.

In Tab. 41 sind die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $[K(18\text{-Krone-6})]TePh \cdot 2NH_3$ zusammengefasst.

Summenformel	KTeO ₆ N ₂ C ₁₈ H ₃₅
molare Masse / g · mol ⁻¹	542.18
Kristallgröße/ mm	0.2 x 0.2 x 0.2
Kristallfarbe	orange
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zellparameter	
<i>a</i> / Å	10.472(2)
<i>b</i> / Å	18.328(4)
<i>c</i> / Å	13.005(3)
α / °	90
β / °	103.12(3)
γ / °	90
Volumen/ Å ³	2430.9(8)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte/ g·cm ⁻³	1.481
Absorptionskorrektur	X-RED/ X-SHAPE [32, 33]
Absorptionskoeffizient/ mm ⁻¹	1.427
<i>F</i> (000)	1104
Detektorabstand/ mm	70
Belichtungszeit/ min	10
φ - Inkrement/ °	0.8
θ - Bereich/ °	2.22 – 25.97
Vollständigkeit gegenüber θ / %	99.6
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	25137/ 4729
<i>R</i> _{int}	0.1219
Parameters/ Restraints	289/ 0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)), <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0416, 0.0934
<i>R</i> ₁ (alle Daten), <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0575, 0.0978
GooF ²	0.943
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	1.154/ -0.435

Tab. 41: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von [K(18-Krone-6)]TePh · 2NH₃.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit entspricht der Summenformel der Verbindung $[K(18\text{-Krone-6})]TePh \cdot 2NH_3$ und ist in der Elementarzelle viermal enthalten. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen ($4e$) der Raumgruppe $P 2_1/c$. Abb. 77 zeigt die asymmetrische Einheit und gibt mit Ausnahme der Wasserstoffbrückenbindungen die vorhandenen Kontakte in der Struktur wieder. Die Bildunterschrift beinhaltet die dazugehörigen Abstände und Winkel.

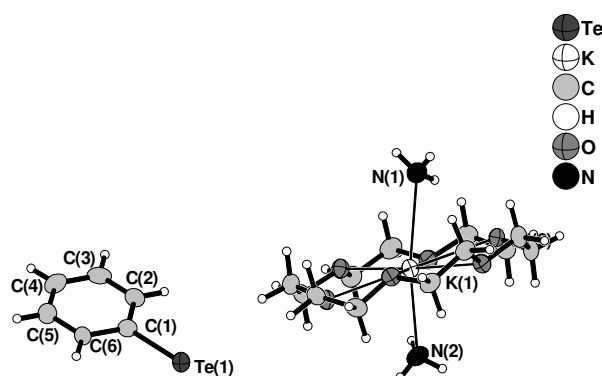


Abb. 77: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[K(18\text{-Krone-6})]TePh \cdot 2NH_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $Te(1) - C(1) = 2.119(4)$, $C - C(\text{innerhalb des Phenylsubstituenten}) = 1.376(7) - 1.408(6)$, $K(1) - O(18\text{-Krone-6}) = 2.766(3) - 2.895(3)$, $K(1) - N(1) = 2.874(4)$, $K(1) - N(2) = 2.835(4)$.

Den anionischen Teil der Verbindung bildet ein isoliert vorliegendes Phenylmonotellurid. Der $Te-C(1)$ -Abstand darin beträgt $2.119(4) \text{ \AA}$ und ist somit marginal kürzer als die entsprechenden Bindungslängen in $[Na(18\text{-Krone-6})][Pb(TePh)_3] \cdot 2NH_3$ (Mittelwert: $2.137(4) \text{ \AA}$), in denen die Telluratome noch an weitere Atome gebunden sind.

Das Kaliumkation wird von den Sauerstoffatomen eines 18-Krone-6-Moleküls und von zwei Stickstoffatomen zweier Ammoniakmoleküle koordiniert. Als Gegenion zum $[TePh]^-$ liegt somit der aus zahlreichen Ammoniakaten bekannte $[K(18\text{-Krone-6})(NH_3)_2]^+$ -Komplex vor.

Die Überprüfung auf etwaige Wasserstoffbrückenbindungen ergab das Vorhandensein einer N–H···O-Brückenbindung, die die [K(18-Krone-6)(NH₃)₂]⁺-Komplexe zu Dimeren verknüpft. Der H···O-Abstand beträgt darin 2.54(2) Å und ist gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien (2.72 Å) um ca. 7 % verkürzt. Abb. 78 zeigt das durch Wasserstoffbrücken verknüpfte Dimer. Tab. 42 listet die relevanten Abstände und Winkel auf.

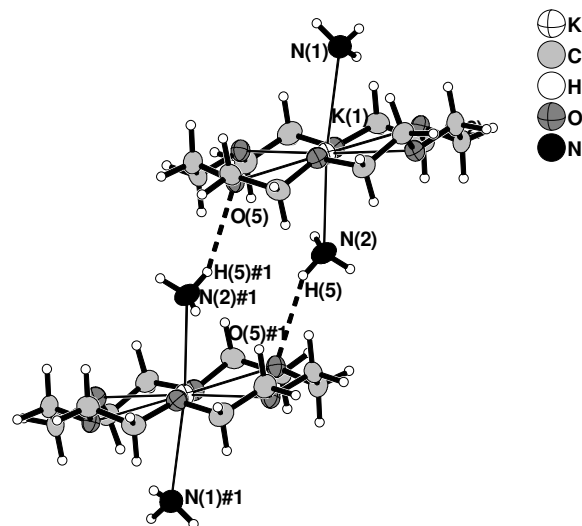


Abb. 78: Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung [K(18-Krone-6)]TePh · 2NH₃;
Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetriecoperation zur Generierung
symmetrieäquivalenter Atome: , #1 = 2–x, 1–y, 2–z.

D – H···A	d(H···A) [Å]	d(D···A) [Å]	∠(D – H···A) [°]
N(2) – H(5)···O(5)#1	2.54(2)	3.29(3)	152.23(1)

Tab. 42: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindung in der Verbindung [K(18-Krone-6)]TePh · 2NH₃.

Auf ein Bild der Elementarzelle wird an dieser Stelle verzichtet, da es wenig Aussagekraft birgt.

3.3.7 Diskussion

Die in diesem Kapitel diskutierten Chalkogenidverbindungen stammen, mit Ausnahme von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]\text{TePh} \cdot 2\text{NH}_3$, aus Ansätzen, die zum Ziel hatten, das Metall-Chalkogen-Netzwerk in binären Blei- oder Bismutchalkogeniden reduktiv zu spalten und somit neuartige Chalkogenidometallate zu erhalten. Die Charakterisierung der unter 3.3.2-3.3.5 beschriebenen Verbindungen mit Chalkogenidteilstrukturen stellt somit einen weiteren wichtigen Baustein bei der Untersuchung von oben genannten Reaktionen dar.

Das Ammoniakat $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]\text{TePh} \cdot 2\text{NH}_3$ beinhaltet ein phenylsubstituiertes Monotellurid, das bei der Reaktion von Diphenylditellurid mit einer Lösung aus Kaliumplumbid in flüssigem Ammoniak als typisches, reduziertes Spaltungsprodukt auskristallisiert.

Die Verbindungen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_2$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_3$ stammen aus ein und demselben Ansatz. Die enthaltenen Polyselenide stellen die ersten in Ammoniakaten isoliert vorliegenden $[\text{Se}_2]^{2-}$ - und $[\text{Se}_3]^{2-}$ -Anionen dar. Die Se–Se-Bindungslänge im Diselenid ist mit 2.431(2) Å aufgrund der stärkeren Ladungsabstoßung länger als die analogen im Triselenid 2.337(1) – 2.361(1) Å. Die Werte fügen sich im erwarteten Rahmen in die Reihe der gemessenen in den Ammoniakaten $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (2.4067(4) Å), $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_3$ (2.3626(7), 2.3611(7) Å) und $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ (2.3634(3) Å) ^[40, 100] ein, in denen die Polyselenide nicht isoliert, sondern in eindimensionalen unendlichen Ketten der Art ${}^\infty_1[\text{RbSe}_2]^-$, ${}^\infty_1[\text{RbSe}_3]^-$ oder ${}^\infty_1[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{Se}_3]^-$ integriert sind.

Die reduktive Spaltung des Blei-Tellur-Netzwerks in PbTe mit einer Lösung aus Kalium bzw. Rubidium in flüssigem Ammoniak lieferte bei Anwesenheit von 18-Krone-6 in beiden Fällen neben den unter 3.2.14 und 3.2.15 vorgestellten Tritelluridodiplumbaten als Nebenprodukte Ditelluride, die in den Verbindungen $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ und $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$ auskristallisierten. Dies bekräftigt einmal mehr die Beobachtung aus NMR-Messungen, dass Chalkogenidometallate und Chalkogenide in derartigen Lösungen nebeneinander vorliegen ^[8]. Strukturell unterscheiden sich beide Verbindungen trotz gleicher „Natur“ von Kationen und Anionen und der Anwesenheit von 18-Krone-6-Molekülen doch wesentlich. Zwar werden beide Ditelluride von zwei an Chelatliganden gebundenen Alkalimetallen η^2 -artig koordiniert, während sich allerdings in $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$ ein K-Telluridmittelpunkt-K-Verkipfungswinkel von 114.2° bestimmen lässt, findet sich dafür in $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ der Wert 175.1°. Die Te–Te-Bindungslängen der Anionen beider Verbindungen siedeln sich mit 2.7942(7) und 2.807(1) Å im erwarteten Bereich an,

was ein Vergleich mit analogen Werten in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Te}_2]$ ($2.770(1) \text{ \AA}$)^[101] oder aber in den binären Phasen α -, β - K_2Te_2 ($2.860(9)$, $2.789(2) \text{ \AA}$) und α -, β - Rb_2Te_2 ($2.783(1)$, $2.814(6) \text{ \AA}$) zeigt.

3.4 Nonaplumbide

3.4.1 Einführung

Die erste Erwähnung von Alkalimetallplumbiden erfolgte bereits 1891 von *Joannis* ^[22, 23], der bei der Reduktion von Blei mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak eine intensiv grün gefärbte Lösung beobachten konnte. Die darauf folgenden elektrochemischen Arbeiten von *Kraus* ^[89, 103] und *Smyth* ^[104] führten zu dem Ergebnis, dass Nonaplumbidanionen für die grüne Farbe von Natrium-Blei-Ammoniaklösungen verantwortlich sein müssen. In den 1930igern bestimmten schließlich *Zintl* und Mitarbeiter ^[90, 105] durch potentiometrische Titrationen von Natrium mit PbI_2 in flüssigem Ammoniak die Zusammensetzung der „Natrium-Blei-Verbindung“ zu Na_4Pb_9 .

Mit dem Lösungsmittelwechsel zu Ethylendiamin, der mit einem Übergang von der direkten Reduktionstechnik zur Extraktion binärer Phasen einherging, war es möglich, erstmals Käfigplumbide außerhalb kompakter Festphasen mit keinen oder nur wenig Kontakten zu Gegenionen röntgenographisch zu charakterisieren ^[106]. Diese Vorgehensweise, gepaart mit dem Zusatz von chelatisierenden Liganden für die Alkalimetalle, war lange Zeit die Methode der Wahl bei der Suche homoatomarer Plumbidkäfige ^[106, 107, 108, 109], bis 1999 schließlich *Fässler et al.* erstmals ein Nonaplumbidanion untersuchen konnten, welches durch direkte Reduktion von elementaren Blei mit einer Alkalimetall-Kronenether-Schmelze dargestellt wurde ^[110].

Das bis heute anhaltende Interesse am Gebiet der homoatomaren Käfigplumbide beweist das erst 2006 publizierte Pb_{10}^{2-} -Ion ^[111], das in $[\{\text{K}(2,2,2\text{-cryp})\}_2\text{Pb}_{10}]$ auftritt und die Reihe der aus reinen Festphasen und teilweise aus Solvaten bekannten Pb_4^{4-} ^[112, 113, 114], Pb_5^{2-} ^[106] und $\text{Pb}_9^{3-, 4-}$ -Anionen ^[24, 25, 107, 108, 109, 110, 113, 115, 116, 117] erweiterte.

Und dennoch sind seit den Anfängen der Erforschung von Nonaplumbiden nur eine überschaubare Anzahl an Verbindungen bekannt, die isoliert vorliegende oder niedrig koordinierte neunatomige Plumbidkäfige enthalten:

Das $[\text{K}(18\text{-Krone-6})_4[\text{Pb}_9]\cdot\text{en}\cdot\text{tol}]^6$ ^[110] als einziger Vertreter mit K(18-Krone-6)-Gegenion. $[\text{K}(2,2,2\text{-cryp})]_6\text{Pb}_9\text{Pb}_9\cdot 1.5\text{en}\cdot 0.5\text{tol}$ ^[108], $[\text{K}(2,2,2\text{-cryp})]_3\text{Pb}_9\cdot 0.5\text{en}$ ^[107],

⁶ tol = Toluol

$[\text{K}(2,2,2\text{-cryp})]_3\text{Pb}_9$ ^[109] und $\text{K}[\text{K}(2,2,2\text{-cryp})]_3\text{Pb}_9$ ^[109] mit Kryptanten, darüberhinaus die Ammoniakate $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Pb}_9\cdot\text{NH}_3$ ^[24] und $\text{Cs}_8[\text{Pb}_9]_2\text{CsNH}_2\cdot 9\text{NH}_3$ ^[25].

Bis auf die letztgenannten Ammoniakate beinhalten die aufgeführten Verbindungen als Gegenionen chelatisierte Alkalimetalle. Diese ermöglichen zwar die Isolierung von Nonaplumbidkäfigen, im Gegenzug dazu muss aber zumeist auf interessante Netzwerkstrukturen verzichtet werden. Die Weiterentwicklung der Präparationsmethoden für die Handhabung von luft- und temperaturempfindlichen Einkristallen ^[14] führte vor einigen Jahren dazu, dass auch die angeführten Ammoniakatverbindungen ^[24, 25] mittels röntgenographischer Tieftemperaturmessungen untersucht werden konnten, die auf traditionellem Weg durch direkte Reduktion elementaren Bleis mit einer Lösung aus Alkalimetall und Ammoniak zugänglich waren.

Mit der Charakterisierung von Nonatetrelidanionen geht in der Regel eine Diskussion über auftretende Käfigsymmetrien einher. Deshalb wird in folgendem Abschnitt kurz die Vorgehensweise dabei beschrieben und die nötigen Begrifflichkeiten werden geklärt.

Im Allgemeinen lassen sich die Anordnungen der Atome in Nonatetreliden von zwei Polyederformen ableiten: von dem eines einfach überkappten, quadratischen Antiprismas (**A**) mit C_{4v} -Symmetrie oder von dem eines dreifach überkappten, trigonalen Prismas (**B**) mit D_{3h} -Symmetrie (vgl. Abb. 79).

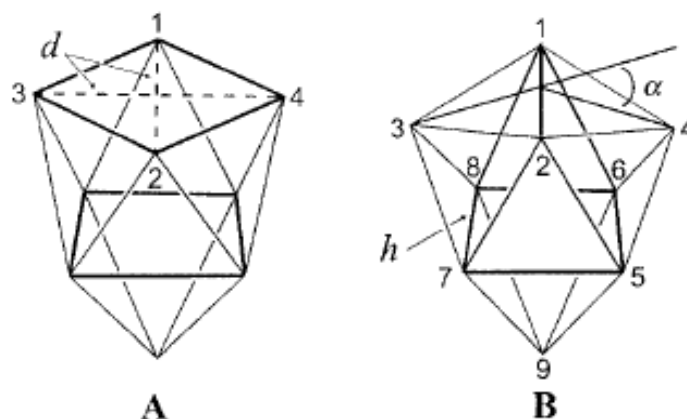


Abb. 79: Mögliche Polyederformen neunatomiger Tetrelidcluster mit idealer C_{4v} (A) oder D_{3h} (B); mit eingezeichnet sind die für eine Zuordnung notwendigen Parameter; Schema wurde einer Veröffentlichung von T. F. Fässler ^[110] entnommen.

Handelt es sich bei den zu untersuchenden Nonatetreliden um einen vierfach negativ geladenes Anion, so verfügt es über 40 Valenzelektronen. Nach den Wade-Regeln stehen dem Käfig folglich $40 - (2 \cdot n)$ (n =Anzahl der Käfigatome), also 22 Gerüstbindungselektronen zu Verfügung. Dies entspricht $2n+4$, also einem nido-Käfig, in diesem Fall dem einfach

überkappten Antiprisma (**A**) das sich vom zweifach überkappten quadratischen Antiprisma durch Wegnahme einer Ecke ableitet. Dem gegenüber sollte ein zweifach negativ geladenes Anion mit 20 Gerüstbindungselektronen ($2n+2$) idealerweise die closo-Form, also eines dreifach überkappten trigonalen Prismas aufzeigen. Ein Pb_9^{3-} sollte sich mit 21 Gerüstbindungselektronen zwischen beiden Polyedern A und B einordnen. Meist wird ein Zwischenzustand zwischen beiden Formen beobachtet.

Um eine Aussage darüber treffen zu können, welcher der beiden Polyederformen die gefundenen Nonatetrelide bei Verzerrung ähnlicher sind, haben sich verschiedene Autoren in der früheren Literatur Parameter überlegt, die eine einfache Zuordnung ermöglichen:

Das Verhältnis der Flächendiagonalen d der nicht überkappten Vierecksfläche nimmt im idealen einfach überkappten quadratischen Antiprisma (**A**) den Wert 1 an. Je weiter dieser Wert für die untersuchten Nonaplumbide demnach von 1 abweicht, desto größer ist die Verzerrung weg von der idealen C_{4v} -Symmetrie.

Das von *E. L. Muetterties* ^[118] eingeführte h/e -Verhältnis zeigt beim idealen dreifach überkappten trigonalen Prisma (**B**) den Wert 1. Sind folglich die Mittelwerte der drei Prismenhöhen h und der der Kantenlängen der Dreiecksflächen des Prismas e annähernd gleich groß, so leitet sich der Cluster vom dreifach überkappten trigonalen Prisma ab.

Ein weiterer wichtiger Parameter für die Zuordnung ist der Winkel α , der die Verkipfung der beiden Dreiecksflächen 1-2-3 und 1-2-4 gegeneinander definiert. Ist dieser 0 so ist die Vierecksfläche 1-2-3-4 planar und es liegt eher ein einfach überkapptes quadratisches Antiprisma vor. Bei Clustern, die mehr dem letzt genannten Polyeder ähneln, wurden in dieser Arbeit die zur Bestimmung benötigten Dreiecksflächen so gewählt, dass deren gemeinsame Kante, an der der Winkel anlegt, die kürzere der beiden Flächendiagonalen ist.

Abgesehen von diesen Parametern werden Pb–Pb-Bindungen innerhalb des Anionenclusters in dieser Arbeit entsprechend der Dissertationsschrift von A. Fleischmann ^[17] in vier Kategorien eingeteilt. Gemeinsam betrachtet werden die Bindungen jenes Bleiatoms, das das verzerrte quadratische Antiprisma überkappt (**A**), die Bindungen innerhalb der viereckigen, überkappten Fläche des Prismas (**B**), die entsprechenden der nicht überkappten Grundfläche (**C**) sowie jene, die die Atome der beiden Grundflächen verbinden (**D**). Umso größer die Divergenz zwischen **B** und **C**, desto weniger ähnelt das Anion einem einfach überkappten quadratischen Antiprisma.

Die einzelnen Parameter für die hier charakterisierten Nonaplumbide sind jeweils in der Strukturbeschreibung aufgeführt, sie finden sich in Tabellenform am Ende dieses Kapitels wieder und werden dort gemeinsam mit Literaturdaten diskutiert.

3.4.2 Darstellung und Charakterisierung von $\text{K}_5\text{Pb}_9(\text{OH}) \cdot 11\text{NH}_3$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Das Ammoniakat $\text{K}_5\text{Pb}_9(\text{OH}) \cdot 11\text{NH}_3$ konnte durch Solvolyse von K_4Pb_9 in flüssigem Ammoniak dargestellt und als schwarze Kristalle isoliert werden. Dazu wurden auf 0.520 g (0.257 mmol) der binären Phase K_4Pb_9 ca. 30 ml NH_3 aufkondensiert. Aus dem grün gefärbten Ansatz konnten nach einer Lagerzeit von drei Monaten schwarze Kristalle von $\text{K}_5\text{Pb}_9(\text{OH}) \cdot 11\text{NH}_3$ isoliert und röntgenographisch untersucht werden. Auf welchen Weg die Hydroxidionen in den Ansatz gelangten kann nachträglich nicht nachvollzogen werden.

Die Lösung der Struktur der Verbindung $\text{K}_5\text{Pb}_9(\text{OH}) \cdot 11\text{NH}_3$ erfolgte unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe $C 2/m$. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurde der Datensatz numerisch unter Verwendung der Programme X-RED/ X-SHAPE ^[32, 33] absorptionskorrigiert. Die Wasserstoffatome des Hydroxidions und der Ammoniakmoleküle - bis auf eines, das auf einem Symmetriezentrum lokalisiert ist ($4e$) - wurden mittels geeigneter Reitermodellen geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Aufgrund der fehlenden Wasserstoffatome wurden die Summenformel und die molare Masse nachträglich angepasst. Am Ende der Verfeinerung wurde mittels PLATON (ADDSYM) ^[34] die Symmetrie überprüft und auf Vorhandensein etwaiger Wasserstoffbrückenbindungen (CALC HBOND) getestet. Die relativ hohe Restelektronendichte befindet sich im Bereich von ca. 1Å von den Bleiatomen entfernt.

In Tab. 43 sind die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $\text{K}_5\text{Pb}_9(\text{OH}) \cdot 11\text{NH}_3$ aufgelistet.

Summenformel	$K_5Pb_9ON_{11}H_{34}$
molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	2264.59
Kristallgröße/ mm	0.02 x 0.02 x 0.1
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C 2/m$
Zellparameter	
$a/ \text{\AA}$	17.149(3)
$b/ \text{\AA}$	15.714(3)
$c/ \text{\AA}$	13.590 (3)
$\alpha/ ^\circ$	90
$\beta/ ^\circ$	93.59(3)
$\gamma/ ^\circ$	90
Volumen/ \AA^3	3655(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte/ $g \cdot cm^{-3}$	4.110
Absorptionskorrektur	X-RED/ X-SHAPE [32, 33]
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	41.872
$F(000)$	3796
Detektorabstand/ mm	70
Belichtungszeit/ min	4
φ - Inkrement/ $^\circ$	0.9
θ - Bereich/ $^\circ$	2.26 – 25.93
Vollständigkeit gegenüber $\theta/ \%$	99.1
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	12431/ 3688
R_{int}	0.1197
Parameters/ Restraints	137/ 0
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0611, 0.1482
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.0826, 0.1558
GooF ²	0.927
Restelektronendichte/ $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	6.158/ –3.416

Tab. 43: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $K_5Pb_9(OH) \cdot 11NH_3$.

Strukturbeschreibung

Die Verbindung $K_5Pb_9(OH) \cdot 11NH_3$ baut sich aus den Anionen $[Pb_9]^{4-}$ und OH^- , fünf Kaliumkationen und elf Molekülen Ammoniak auf. Es sind vier Formeleinheiten in der Elementarzelle enthalten. In der asymmetrischen Einheit der Verbindung finden sich lediglich sechs Bleiatome, das Nonaplumbidanion generiert sich durch Spiegelung der Atome Pb(2), Pb(3) und Pb(6) (allgemeine Lagen $8j$) an einer durch die Atome Pb(1), Pb(4) und Pb(5) (spezielle Lagen $4i$) verlaufenden Spiegelebene. Das Anion besitzt somit die Punktgruppensymmetrie C_s . Abb. 80 zeigt das Nonaplumbidanion. Die relevanten Bindungsabstände innerhalb des Anions können der Bildunterschrift entnommen werden.

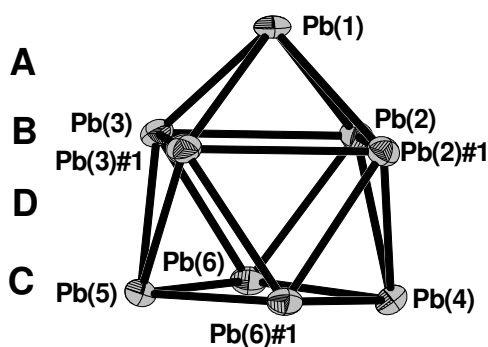


Abb. 80: $[Pb_9]^{4-}$ -Nonaplumbidkäfig in $K_5Pb_9(OH) \cdot 11NH_3$;

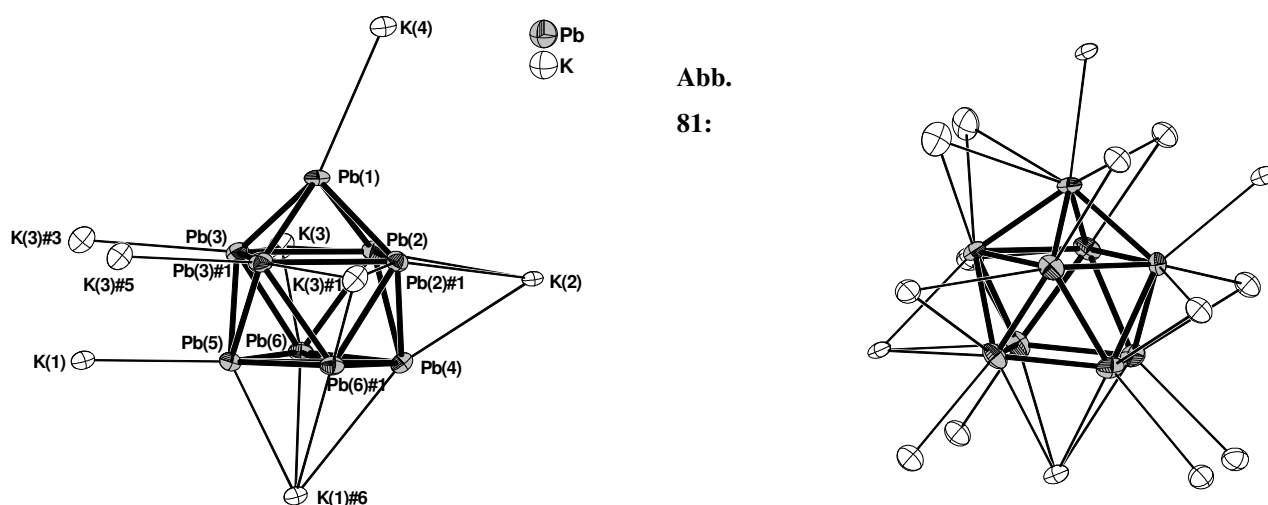
Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Pb–Pb-Abstände [\AA]: Pb(1) – Pb(2) = 3.062(2), Pb(1) – Pb(3) = 3.064(2), Pb(2) – Pb(2)#1 = 3.263(2), Pb(2) – Pb(3) = 3.393(1), Pb(3) – Pb(3)#1 = 3.322(2), Pb(2) – Pb(4) = 3.130(2), Pb(2) – Pb(6) = 3.091(2), Pb(3) – Pb(5) = 3.080(1), Pb(3) – Pb(6) = 3.087(2), Pb(4) – Pb(6) = 3.066(1), Pb(5) – Pb(6) = 3.080(1); Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $x, -y, z$.

Ein Vergleich der Nonaplumidanionen mit solchen aus der Literatur findet sich am Ende dieses Kapitels im Diskussionsteil (Abschnitt 3.4.5) und deshalb werden an dieser Stelle nur Daten für den hier vorliegenden Käfig angegeben. Die Pb–Pb-Interclusterabstände lassen sich, wie in der Einleitung zu diesem Kapitel beschrieben, in vier Kategorien A, B, C und D unterteilen. Im Durchschnitt beträgt der Pb–Pb-Abstand der Kategorie A 3.063(2) \AA , der von B 3.343(2) \AA , der von C 3.102(2) \AA und der von D 3.073(1) \AA . Der Interclusterabstand beträgt lediglich 3.835 \AA , und ist nur marginal länger als der entsprechende Abstand in der binären Phase K_4Pb_9 (3.644 \AA) ^[116]. Die Flächendiagonalen der Basisfläche d1 bzw. d2 nehmen die Werte 4.415 und 4.272 \AA an. Somit ergibt sich für den Quotienten d1/d2 der Wert

1.033.

Der Verkipfungswinkel α liegt mit $+4.57^\circ$ im einstelligen Bereich und das Verhältnis h/e von 1.16 weicht signifikant vom Idealwert für ein dreifach überkapptes trigonales Prisma ab. Demzufolge kann für das hier vorliegende Anion eine angenäherte C_{4v} -Punktgruppensymmetrie angegeben werden, wie sie auch von den Wade-Regeln für vierfach negativ geladene Nonaplumbidanionen vorhergesagt wird.

Das Nonaplumbidanion wird von acht Kaliumkationen koordiniert, wobei alle vier symmetrieunabhängigen K^+ -Ionen daran beteiligt sind. Abb. 81 zeigt links das Anion mit seiner Koordinationssphäre im Ammoniakat in Gegenüberstellung zur Umgebung des Käfigs in K_4Pb_9 (rechts) ^[116]. In der Bildunterschrift sind die Pb–K-Abstände aufgelistet.



[Pb₉]⁴⁻-Anion und dessen Kaliumkoordinationssphäre in $K_5Pb_9(OH) \cdot 11NH_3$ (links) und in K_4Pb_9 (rechts);

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Pb–K-Abstände [Å]: Pb(1) – K(4) = 4.060(8), Pb(2) – K(2) = 4.056(6), Pb(2) – K(3) = 3.937(6), Pb(3) – K(3) = 3.935(5), Pb(3) – K(3)#3 = 3.831(6), Pb(4) – K(1)#6 = 4.183(8), Pb(4) – K(2) = 3.838(7), Pb(5) – K(1) = 3.665(8), Pb(5) – K(1)#6 = 3.707(7), Pb(6) – K(3) = 3.816(6), Pb(6) – K(1)#6 = 4.065(6); Symmetrieeoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $x, -y, z$; #3 = $-x+0.5, -y+0.5, -z$, #5 = $-x+0.5, y-0.5, -z$; #6 = $-x+1, y, -z$.

In $K_5Pb_9(OH) \cdot 11NH_3$ überkappt ein Kaliumion η^4 -artig die viereckige Grundfläche des verzerrten, einfach überkappten quadratischen Prismas. Drei weitere Kationen sind η^3 -artig an je drei Atome das quadratische Antiprisma gebunden. Die restlichen vier K^+ -Ionen koordinieren je einfach das Plumbidion. Der Vergleich der Koordinationssphären in Abb. 81 macht ersichtlich, dass sich die Lagen der im Ammoniakat ans Anion gebundenen Kationen nicht von denen der binären Phase K_4Pb_9 ableiten lassen. Beim Einbau von Ammoniakmolekülen und Hydroxidionen in die Struktur reduziert sich die Anzahl der

koordinierenden Kationen nicht nur von 16 auf acht, sondern die Kaliumionen sind auch gänzlich anders platziert.

Die Umgebung des Hydroxidions der Verbindung setzt sich aus fünf Kaliumkationen zusammen, die verzerrt quadratisch pyramidal angeordnet sind. Die K–O-Abstände liegen im Wertebereich von 2.55(2) bis 2.79(2) Å. Dieses Motiv ist in Ammoniakaten nicht unbekannt und tritt so beispielsweise in $\text{K}_5\text{Ge}_9(\text{OH}) \cdot 8\text{NH}_3$ ^[76] oder $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2$ ^[119] auf. Das OH^- -Ion der Titelverbindung ist in seiner Koordinationssphäre in Abb. 82 gezeigt, wobei zusätzlich die Kontakte zwischen den Kaliumionen und den Ammoniakmolekülen in der Abbildung wiedergegeben sind. Dabei wurden K–N-Abstände von 2.84(2) bis 3.79(2) Å berücksichtigt.

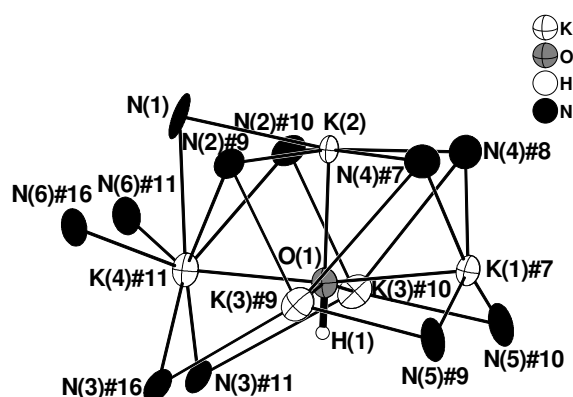


Abb. 82: OH^- -Anion und dessen Kaliumkoordinationssphäre in $\text{K}_5\text{Pb}_9(\text{OH}) \cdot 11\text{NH}_3$ mit eingezeichneten K– NH_3 -Kontakten;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Abstände [Å]: $\text{O}(1) - \text{H}(1) = 0.950$, $\text{O}(1) - \text{K}(1)\#7 = 2.79(2)$, $\text{O}(1) - \text{K}(2) = 2.55(2)$, $\text{O}(1) - \text{K}(3)\#9 = 2.678(6)$, $\text{O}(1) - \text{K}(3)\#10 = 2.678(6)$, $\text{O}(1) - \text{K}(4)\#11 = 2.71(2)$; Symmetrioperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: , #7 = x, y, z+1; #8 = x, -y, z+1; #9 = -x+1, -y+0.5, -z+1; #10 = -x+0.5, y-0.5, -z+1; #11 = -x, y, -z+1; #16 = -x, -y, -z+1.

Um nun die Verknüpfung der Anionen, Kationen und Ammoniakmoleküle in der Struktur zu verdeutlichen ist in Abb. 83 noch einmal dieses Arrangement von OH^- , K^+ und NH_3 gemeinsam mit den an die Kationen gebundenen Nonaplumidionen dargestellt.

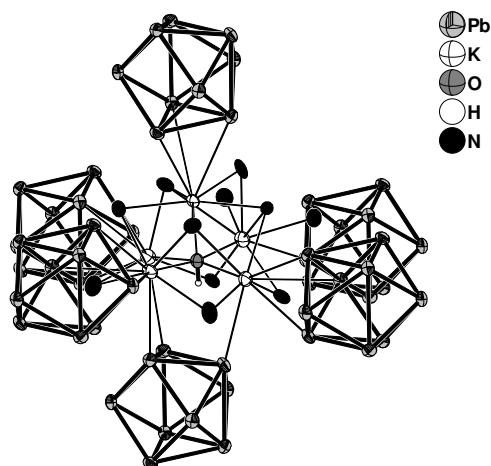


Abb. 83: Koordinationssphären der Kaliumkationen zur Verdeutlichung der Kationen-Anionen-Verknüpfung in $\text{K}_5\text{Pb}_9(\text{OH}) \cdot 11\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Abb. 84 zeigt abschließend einen größeren Strukturausschnitt der Verbindung $\text{K}_5\text{Pb}_9(\text{OH}) \cdot 11\text{NH}_3$, in dem die Anionen-Kationen-Verknüpfung im Vordergrund steht und die Ammoniakmoleküle aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen wurden.

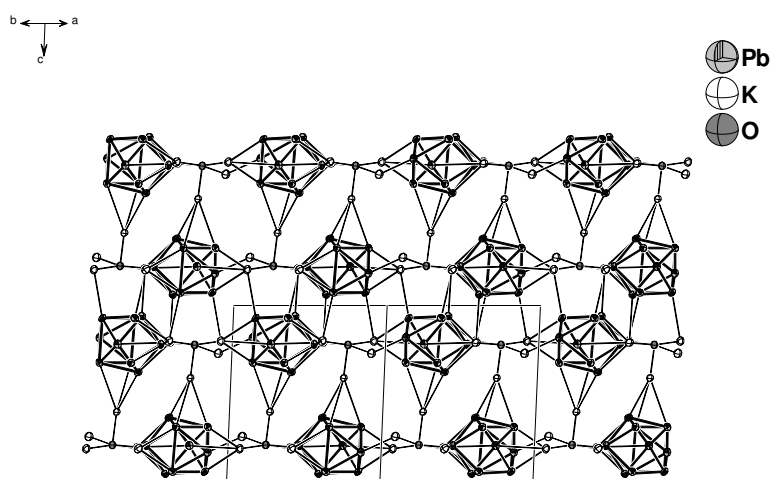


Abb. 84: Dreidimensionales Netzwerk aus Kationen und Anionen in $\text{K}_5\text{Pb}_9(\text{OH}) \cdot 11\text{NH}_3$ in Blickrichtung entlang der *ab*-Flächendiagonale $[110]$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.4.3 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{Pb}_9 \cdot 5\text{NH}_3$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Für die Darstellung wurden 0.510 g (0.231 mmol) der binären Phase Rb_4Pb_9 (nominelle Zusammensetzung) und 0.244 g (0.923 mmol) 18-Krone-6 eingewogen und ca. 30 ml Ammoniak aufkondensiert. Nach einer Lagerzeit des schwarz gefärbten Ansatzes von drei Monaten konnten Kristalle von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{Pb}_9 \cdot 5\text{NH}_3$ isoliert werden.

Die Auswahl eines für die röntgenographische Vermessung geeigneten Einkristalls gestaltet sich schwierig, da jeweils mehrere Kristalle miteinander verwachsen schienen.

Dies wurde durch die Messdaten bestätigt, die zu erkennen gaben, dass zwei Kristalle unterschiedlicher Orientierung vermessen wurden. Es wurde eine Zwillingsintegration durchgeführt. Die Strukturberechnung wurde mit den Daten nur eines Individuums durchgeführt.

Die Lösung der Struktur wurde zunächst aufgrund der monoklinen Metrik der Elementarzelle in der Raumgruppe $P 2_1/m$ versucht. Dabei gelang es zwar die Blei- und Rubidiumatome zu lokalisieren, allerdings konnten die Atome zweier stark fehlgeordneter 18-Krone-6-Moleküle nicht hinreichend gut verfeinert werden.

Daraufhin wurde versucht die Struktur in der Raumgruppe der $P\bar{1}$ zu lösen und zu verfeinern. Trotz der Metrik des monoklinen Kristallsystems und der damit einhergehenden Zweifel an der Richtigkeit der Raumgruppenwahl schien dies die beste Methode zur Charakterisierung der Struktur zu sein, da sich hier ein „chemisch sinnvolles Bild“ ergab. Nach Freigabe der anisotropen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme einzelner Atome (O20, O25, C18, C23, C28, C30, C38, C39, C45, C48) die ihrerseits mit Restraints (ISOR) einem isotropen Verhalten angepasst wurden, folgte eine empirische Absorptionskorrektur des Datensatzes unter Verwendung des Programms PLATON (DELrefABS) ^[34]. Die Wasserstoffatome der 18-Krone-6-Moleküle wurden mittels geeigneter Reitermodelle (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der freien Ammoniakmoleküle konnten nicht lokalisiert werden. Aufgrund der fehlenden Wasserstoffatome wurden die Summenformel und die molare Masse nachträglich angepasst. Tab. 44 fasst die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{Pb}_9 \cdot 5\text{NH}_3$ zusammen.

Summenformel	Rb ₄ Pb ₉ O ₂₄ C ₄₈ N ₅ H ₁₁₁
molare Masse / g·mol ⁻¹	3345.89
Kristallgröße/ mm	0.1 x 0.1 x 0.1
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	trikin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter	
$a/ \text{\AA}$	14.680(3)
$b/ \text{\AA}$	14.790(3)
$c/ \text{\AA}$	21.600(4)
$\alpha/ ^\circ$	90.00(3)
$\beta/ ^\circ$	72.50(3)
$\gamma/ ^\circ$	90.00(3)
Volumen/ \AA^3	4473(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Dichte/ g·cm ⁻³	2.475
Absorptionskorrektur	DELrefABS ^[34]
Absorptionskoeffizient/ mm ⁻¹	19.093
$F(000)$	2994
Detektorabstand/ mm	60
Belichtungszeit/ min	6
φ - Inkrement/ $^\circ$	0.6
θ - Bereich/ $^\circ$	2.78 – 27.77
Vollständigkeit gegenüber $\theta/ \%$	57.7
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	27025/ 12199
R_{int}	0.0754
Parameters/ Restraints	808/ 480
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0660, 0.1779
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.0855, 0.1888
GooF ²	1.071
Restelektronendichte/ e· \AA^{-3}	3.080/ –3.223

Tab. 44: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von [Rb(18-Krone-6)]₄Pb₉ · 5NH₃.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit entspricht einer Formeleinheit $[\text{Rb}(\text{18-Krone-6})]_4\text{Pb}_9 \cdot 5\text{NH}_3$ und ist in der Elementarzelle zweimal enthalten. Alle Atome liegen auf allgemeinen Lagen ($2i$) der Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Ammoniakat setzt sich aus einem Nonaplumbidkäfig $[\text{Pb}_9]^{4-}$, vier Rubidiumionen, vier 18-Krone-6-Molekülen, die die Kationen koordinieren, und fünf Ammoniakmolekülen zusammen. Aufgrund der guten Repräsentation des strukturellen Aufbaus der Verbindung ist die asymmetrische Einheit in Abb. 85 gezeigt, wobei bereits alle in der Verbindung vorliegenden relevanten Wechselwirkungen eingezeichnet sind.

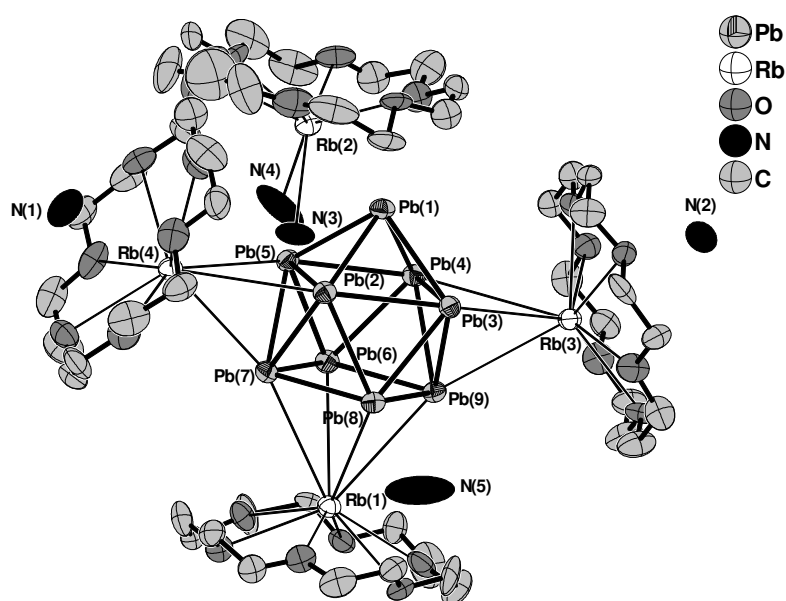


Abb. 85: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Rb}(\text{18-Krone-6})]_4\text{Pb}_9 \cdot 5\text{NH}_3$; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Wie bereits in der Vorgängerverbindung werden die Pb–Pb-Abstände innerhalb des Nonaplumbidkäfigs auch hier in die vier Kategorien A bis D eingeteilt. Der Beschriftung zu Abb. 86, die das Nonaplumbidanion zeigt, können die einzelnen Abstandswerte entnommen werden.

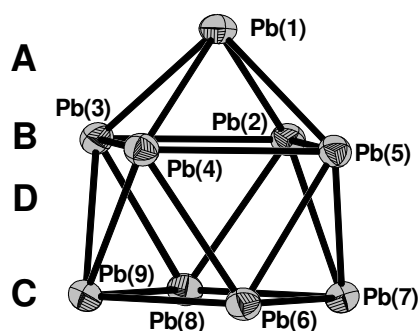


Abb. 86: $[\text{Pb}_9]^{4-}$ -Nonaplumbidkäfig in $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{Pb}_9 \cdot 5\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Pb–Pb-Abstände [Å]: Pb(1) – Pb(2) = 3.088(2), Pb(1) – Pb(3) = 3.098(2), Pb(1) – Pb(4) = 3.083(2), Pb(1) – Pb(5) = 3.118(2), Pb(2) – Pb(3) = 3.353(2), Pb(2) – Pb(5) = 3.423(1), Pb(3) – Pb(4) = 3.348(2), Pb(4) – Pb(5) = 3.370(2), Pb(2) – Pb(7) = 3.174(2), Pb(2) – Pb(8) = 3.112(2), Pb(3) – Pb(8) = 3.143(2), Pb(3) – Pb(9) = 3.135(2), Pb(4) – Pb(6) = 3.157(2), Pb(4) – Pb(9) = 3.137(2), Pb(5) – Pb(6) = 3.1310(1), Pb(5) – Pb(7) = 3.142(2), Pb(6) – Pb(7) = 3.089(2), Pb(6) – Pb(9) = 3.145(2), Pb(7) – Pb(8) = 3.138(2), Pb(8) – Pb(9) = 3.106(2).

Im Durchschnitt betragen die Pb–Pb-Abstände der Kategorie A 3.096(2), die von B 3.374(2), jene von C 3.139(2) und jene von D 3.120(2) Å. Der Interclusterabstand nimmt den Wert 9.18 Å an. Die Flächendiagonalen der verzerrten quadratischen Basisfläche d1 bzw. d2 sind 4.48(1) und 4.34 (1) Å lang, womit sich für den Quotienten d1/d2 der Wert 1.03 ergibt. Der Verkipfungswinkel α liegt mit $+0.31^\circ$ nahe 0 und das Verhältnis h/e mit 1.15 weicht signifikant vom Idealwert für ein dreifach überkapptes trigonales Prisma ab. Somit ergibt sich für das hier vorliegende Anion, wie von den Wade-Regeln vorhergesagt, als angenäherte Punktgruppensymmetrie C_{4v} .

Koordiniert wird das $[\text{Pb}_9]^{4-}$ -Anion von drei Rubidiumionen, die ihrerseits in Kontakt zu Kronenethermolekülen stehen. Abb. 87 zeigt die Koordinationssphäre des Plumbids und gleichzeitig die Umgebung der Kationen Rb(1), Rb(3) und Rb(4). Rechts daneben ist zum Vergleich die entsprechende Koordinationssphäre in der binären Phase Rb_4Pb_9 ^[117] dargestellt. Die ausschließlich in der binären Phase koordinierenden Kationen sind statt in weiß in schwarz dargestellt. Die relevanten Abstände sind in der Bildunterschrift aufgelistet.

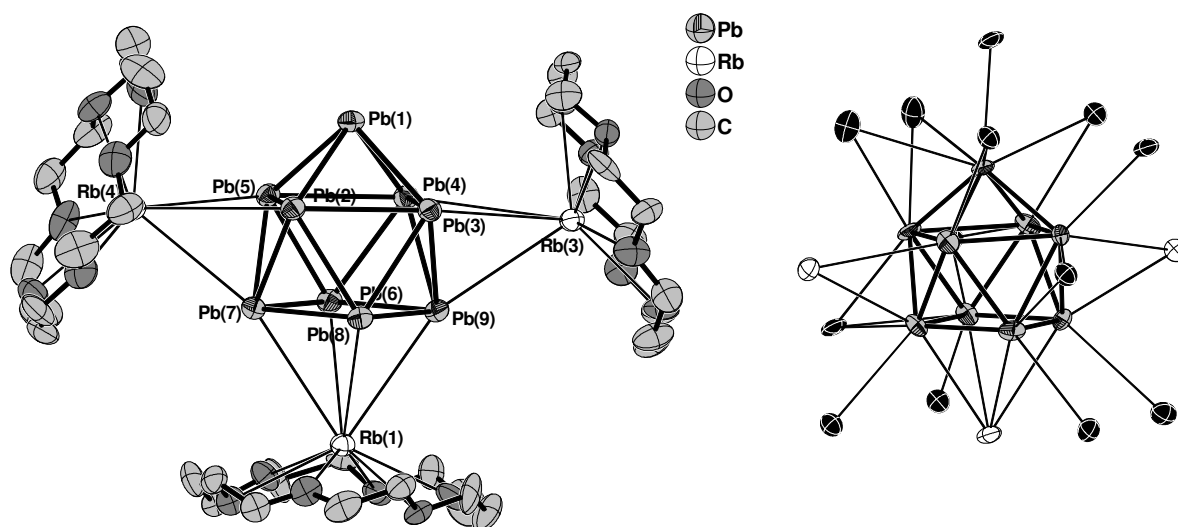


Abb. 87: $[Pb_9]^{4-}$ -Anion und dessen Rubidiumkoordinationssphäre in $[Rb(18\text{-Krone-6})]_4Pb_9 \cdot 5NH_3$ (links) und in Rb_4Pb_9 (rechts);

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Abstände [Å]: $Rb(1) - Pb(6) = 3.915(3)$, $Rb(1) - Pb(7) = 4.001(3)$, $Rb(1) - Pb(8) = 3.953(2)$, $Rb(1) - Pb(9) = 3.956(2)$, $Rb(1) - O(18\text{-Krone-6}) = 2.93(2) - 3.21(2)$; $Rb(3) - Pb(3) = 4.281(3)$, $Rb(3) - Pb(4) = 4.106(3)$, $Rb(3) - Pb(9) = 3.970(3)$, $Rb(3) - O(18\text{-Krone-6}) = 2.90(2) - 3.18(2)$; $Rb(4) - Pb(2) = 3.996(3)$, $Rb(4) - Pb(5) = 4.000(3)$, $Rb(4) - Pb(7) = 3.858(3)$; $Rb(4) - O(18\text{-Krone-6}) = 2.96(2) - 3.18(2)$.

Zwei der drei koordinierenden Rubidiumkationen sind η^3 -artig an das Nonaplumbidanion im Ammoniakat gebunden. Sie überkappen zwei gegenüberliegende der insgesamt acht Dreiecksflächen des quadratischen Antiprismas. $Rb(1)$ koordiniert η^4 -artig die quadratische Grundfläche des Nonaplumbids. Alle drei Rubidiumionen finden sich an ähnlichen Positionen in der entsprechenden Koordinationssphäre in Rb_4Pb_9 wieder. Zusätzlich wird das Plumbid in der binären Phase noch von weiteren 13 Kationen koordiniert, die im Ammoniakat aufgrund des Einbaus von Ammoniak- und Kronenethermolekülen, die zur Aufweitung der Struktur führen, nicht auftreten. Die $Rb-Pb$ -Abstände in $[Rb(18\text{-Krone-6})]_4Pb_9 \cdot 5NH_3$ reichen von $3.358(3)$ bis $4.281(3)$ Å. Die Koordinationssphären von $Rb(1)$, $Rb(3)$ und $Rb(4)$ werden durch sechs Sauerstoffatome von je einem symmetrieunabhängigen 18-Krone-6-Molekül abgesättigt. Dabei sind die Rubidiumionen aus dem Zentrum des Kronenethermoleküls in Richtung $[Pb_9]^{4-}$ -Ion gerückt. Die Auslenkung aus der Ethermitte beträgt für $Rb(1)$ $1.21(1)$, für $Rb(3)$ $1.07(1)$ und für $Rb(4)$ $1.18(2)$ Å. Die $Rb-O$ -Abstände liegen im Distanzbereich von $2.90(2)$ bis $3.21(2)$ Å.

Das Rubidiumion $Rb(2)$ zeigt keine Wechselwirkung mit dem Plumbidanion. Seine koordinative Umgebung wurde bereits in Abb. 85 gezeigt. Es wird ebenfalls von sechs

Sauerstoffatomen eines Kronenethermoleküls mit Abständen von 2.90(4) bis 3.18(4) Å koordiniert und ist aus der Molekülmitte um 1.12(1) Å ausgelenkt. Die Koordinationssphäre wird von zwei Ammoniakmolekülen mit Abständen von 3.07(2) und 3.12(2) Å abgesättigt. Summa summarum liegen also in der Struktur des Ammoniakats $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]^+$ -Kationenkomplexe und $[\{\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\}_3\text{Pb}_9]^-$ -Fragmente isoliert nebeneinander vor. Abb. 88 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur, der die beiden Teilfragmente enthält.

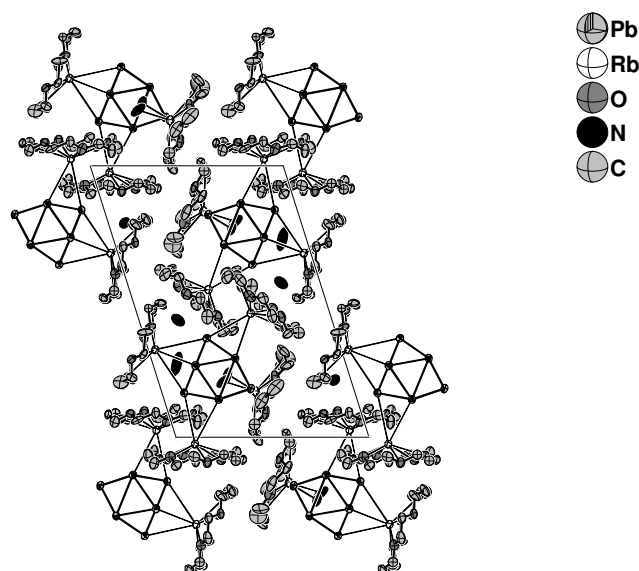


Abb. 88: Ausschnitt aus der Struktur von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{Pb}_9 \cdot 5\text{NH}_3$ in Blickrichtung entlang *b*; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Eine Diskussion über H-Brückenbindungen ist an dieser Stelle wenig sinnvoll, da keine Wasserstoffatome gefunden werden konnten. Allerdings liegen die Atome N(3) und N(4) (vgl. Abb. 85) in für N–H···O-Bindungen typischen Positionen über der Mitte von Kronenethermolekülen. Gemeinsam mit den kurzen Donor-Akzeptor-Abständen im Bereich von 3.3 Å kann daher vermutet werden, dass auch in dieser Verbindung derartige Wechselwirkungen auftreten.

Abschließend muss erwähnt werden, dass in der Verbindung $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_4\text{Pb}_9\text{-en-tol}$ ^[110] ein zum Ammoniakat sehr ähnlicher struktureller Aufbau beobachtet werden kann. Darin sind die zwei der hier am $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplex beteiligten Ammoniakmoleküle durch ein Ethylendiaminmolekül und die Rubidium- durch Kaliumionen ersetzt. Die Koordination des Anions bleibt bis auf den Austausch der Alkalimetallkationen von gleicher Natur. Trotz Einbau von Ammoniak statt den Etylendiamin- und Toluolmolekülen sind die Zellparameter beider Verbindungen annähernd gleich.

3.4.4 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 8\text{NH}_3$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Für die Darstellung wurden 0.518 g (0.256 mmol) der binären Phase K_4Pb_9 und 0.085 g (0.513 mmol) CsPH_2 eingewogen und anschließend ca. 30 ml Ammoniak aufkondensiert. Nach einer Lagerzeit des Ansatzes von ca. drei Monaten konnten aus der schwarzvioletten Lösung Kristalle von $\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 8\text{NH}_3$ isoliert und röntgenographisch untersucht werden.

Die Lösung der Struktur der Verbindung $\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 8\text{NH}_3$ gelang unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe $C 2/m$. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurde der Datensatz empirisch unter Verwendung des Programms PLATON (DELrefABS) ^[34] absorptionskorrigiert. Das Stickstoffatom N(6) wurde gesplittet und der Besetzungsfaktor für die Verfeinerung freigegeben. Diese Splitpositionen sind ca. zu gleichen Teilen besetzt. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle konnten nicht durch Differenzfouriersynthese ermittelt werden. Die Summenformel und die molare Masse wurden entsprechend angepasst. Am Ende der Verfeinerung wurde mittels PLATON (ADDSYM) ^[34] die Symmetrie überprüft. Die Restelektronendichte befindet sich weniger als 1 Å von den Bleiatomen entfernt.

In Tab. 45 sind die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 8\text{NH}_3$ aufgelistet.

Summenformel	Cs ₄ Pb ₉ N ₈ H ₂₄
molare Masse / g·mol ⁻¹	2532.67
Kristallgröße/ mm	0.1 x 0.1 x 0.01
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>m</i>
Zellparameter	
<i>a</i> / Å	30.732(6)
<i>b</i> / Å	10.232(2)
<i>c</i> / Å	11.139(2)
α / °	90
β / °	108.15(3)
γ / °	90
Volumen/ Å ³	3328(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte/ g·cm ⁻³	5.006
Absorptionskorrektur	DELrefABS ^[34]
Absorptionskoeffizient/ mm ⁻¹	49.667
<i>F</i> (000)	4168
Detektorabstand/ mm	60
Belichtungszeit/ min	7
φ - Inkrement/ °	0.6
θ - Bereich/ °	2.70 – 27.95
Vollständigkeit gegenüber θ / %	99.4
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	29048/ 4194
<i>R</i> _{int}	0.0643
Parameters/ Restraints	117/ 0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)), <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0317, 0.0681
<i>R</i> ₁ (alle Daten), <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0369, 0.0689
GooF ²	1.037
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	2.682/ –1.466

Tab. 45: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von Cs₄Pb₉ · 8NH₃.

Strukturbeschreibung

Das Ammoniakat $\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 8\text{NH}_3$ setzt sich aus einem $[\text{Pb}_9]^{4-}$ -Käfig, vier Cäsiumkationen und acht Ammoniakmolekülen zusammen. Es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit besetzen die Atome Pb(2), Pb(5) und Pb(6) allgemeine Lagen (8j), Pb(1), Pb(3) und Pb(4) spezielle Lagen (4i). Das Nonaplumbidanion generiert sich durch Spiegelung von Pb(2), Pb(5) und Pb(6) an einer durch die Atome Pb(1), Pb(3) und Pb(4) verlaufenden intramolekularen Spiegelebene. Der Käfig besitzt somit die Punktgruppensymmetrie C_s .

Die vier symmetrieunabhängigen Cs-Kationen liegen alle auf speziellen Lagen, wobei Cs(1) und Cs(2) auf 4g und 4h, Cs(3) und Cs(4) auf 4i der Raumgruppe $C 2/m$ zum liegen kommen. Sechs der acht Stickstoffatome besetzen spezielle Lagen (4i), die anderen liegen allgemein.

Das Nonaplumbidanion des Ammoniakats $\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 8\text{NH}_3$ ist in Abb. 86 gezeigt. Die Pb–Pb-Abstände innerhalb des Käfigs können der Bildunterschrift entnommen werden.

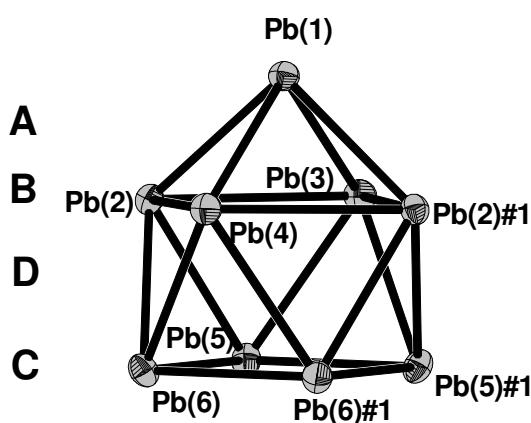


Abb. 89: $[\text{Pb}_9]^{4-}$ -Nonaplumbidkäfig in $\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 8\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Pb–Pb-Abstände [Å]: Pb(1) – Pb(2) = 3.1037(7), Pb(1) – Pb(3) = 3.087(1), Pb(1) – Pb(4) = 3.095(1), Pb(2) – Pb(3) = 3.3947(7), Pb(2) – Pb(4) = 3.3530(7), Pb(2) – Pb(5) = 3.104(1), Pb(2) – Pb(6) = 3.1131(8), Pb(3) – Pb(5) = 3.1104(7), Pb(4) – Pb(6) = 3.127(1), Pb(5) – Pb(5)#1 = 3.0826(9), Pb(5) – Pb(6) = 3.1463(8), Pb(6) – Pb(6)#1 = 3.117(1); Symmetrieeoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = x, –y, z.

Nach der Einteilung der intramolekularen Bindungslängen in vier Kategorien (A, B, C und D) (Abb. 76) beträgt der durchschnittliche Pb–Pb-Abstand der Kategorie A 3.097(1), der von B 3.3739(7), der von C 3.1231(9) und der von D 3.1136(8) Å. Als kürzester Interclusterabstand lässt sich ein Wert von 4.522 Å bestimmen. In der binären Phase Cs_4Pb_9 ^[115] liegen die

nächsten beieinander liegenden Anionen 3.765 \AA voneinander entfernt. Die Flächendiagonalen der Basisfläche d1 bzw. d2 nehmen den Wert 4.417 \AA an, wodurch sich für den Quotienten d1/d2 der Wert 1 ergibt. Der Verkippungswinkel α liegt mit $+0.64^\circ$ nahe 0 und das Verhältnis h/e von 1.16 weicht signifikant vom Idealwert für ein dreifach überkapptes trigonales Prisma ab. Somit ergibt sich für das hier vorliegende Anion eine angenäherte C_{4v} -Symmetrie, wie es auch von den Wade-Regeln für vierfach negativ geladenes Nonaplubidanion vorhergesagt wird.

Um das $[\text{Pb}_9]^{4-}$ -Anion sind neun Cäsiumionen in Abständen von $3.8048(8)$ bis $4.309(1) \text{ \AA}$ angeordnet. Bei der Koordination sind alle symmetrieunabhängigen Kationen beteiligt. In der binären Phase Cs_4Pb_9 ist das Nonaplumidanion von 16 gebundenen Cs^+ -Ionen umgeben. Bei der Gegenüberstellung der Koordinationssphären in Abb. 90 erkennt man, dass, bis auf ein η^3 -artig gebundenes Cs-Ion, alle im Ammoniakat koordinierenden Kationen bereits in ähnlicher Weise um das Anion der binären Phase positioniert sind. Das Fehlen von acht Cs^+ -Ionen, in der Abb. 90 schwarz dargestellt, lässt sich mit dem Einbau der Ammoniakmoleküle in die Struktur begründen, die die Packung der Ionen aufweitet. Die wichtigen Cs–Pb-Abstände sind in der Bildunterschrift aufgelistet.

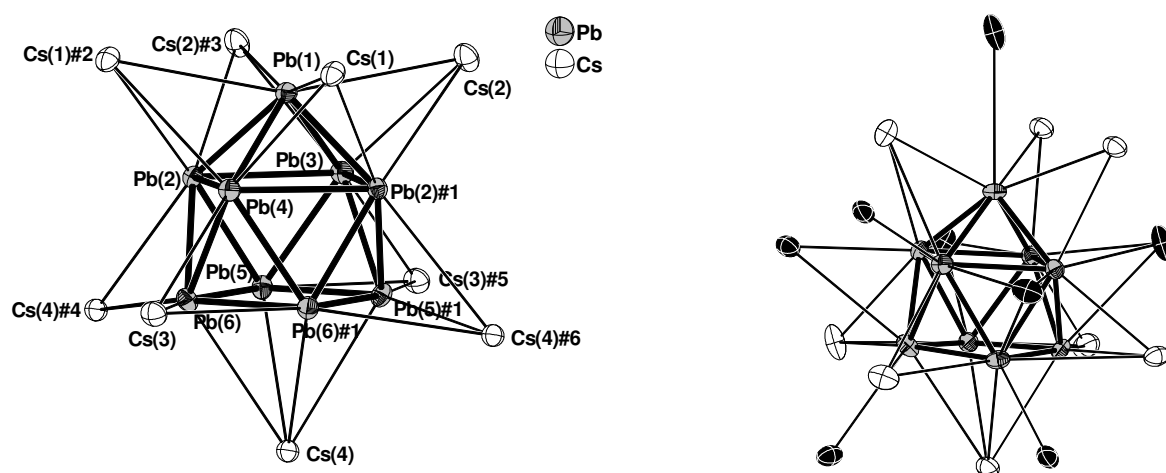


Abb. 90: $[\text{Pb}_9]^{4-}$ -Anion und dessen Cäsiumkoordinationssphäre in $\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 8\text{NH}_3$ (links) und in Cs_4Pb_9 (rechts); Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Pb–Cs-Abstände [\AA]: Pb(1) – Cs(1) = $4.112(1)$, Pb(1) – Cs(2) = $4.118(1)$, Pb(2) – Cs(1)#2 = $3.967(2)$, Pb(2) – Cs(2)#3 = $3.9425(9)$, Pb(2) – Cs(4)#4 = $4.186(1)$, Pb(3) – Cs(2) = $4.010(1)$, Pb(3) – Cs(2)#3 = $4.010(1)$, Pb(3) – Cs(3)#5 = $4.151(2)$, Pb(4) – Cs(1) = $4.031(1)$, Pb(4) – Cs(1)#2 = $4.031(1)$, Pb(4) – Cs(3) = $4.033(1)$, Pb(5) – Cs(3)#5 = $4.309(1)$, Pb(5) – Cs(4) = $4.015(1)$, Pb(5) – Cs(4)#4 = $3.8048(8)$, Pb(6) – Cs(3) = $4.265(1)$, Pb(6) – Cs(4) = $4.123(2)$, Pb(6) – Cs(4)#4 = $4.1179(9)$; Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $x, -y, z$; #2 = $-x+1, -y, -z+1$, #3 = $-x+1, -y, -z+1$, #4 = $-x+0.5, -y+0.5, -z+1$, #5 = $x, y, z-1$; #6 = $-x+0.5, y-0.5, -z+1$.

Das Bleiatom in der apikalen Position Pb(1) wird von vier, die übrigen acht Bleiatome werden jeweils von drei Gegenionen koordiniert. Acht Kationen sind η^3 -artig gebunden, ein weiteres überlappt η^4 -artig die Grundfläche des verzerrten einfach überkappten quadratischen Antiprismas. Als Koordinationspolyeder ergibt sich wieder ein verzerrtes, einfach überkapptes quadratisches Antiprisma, wie in Abb.91 grau angedeutet.

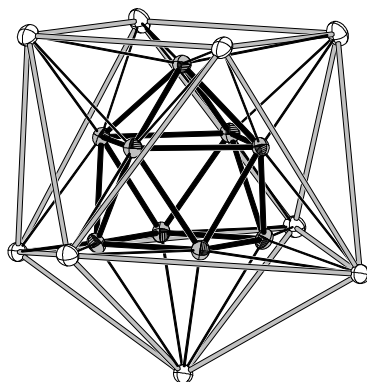
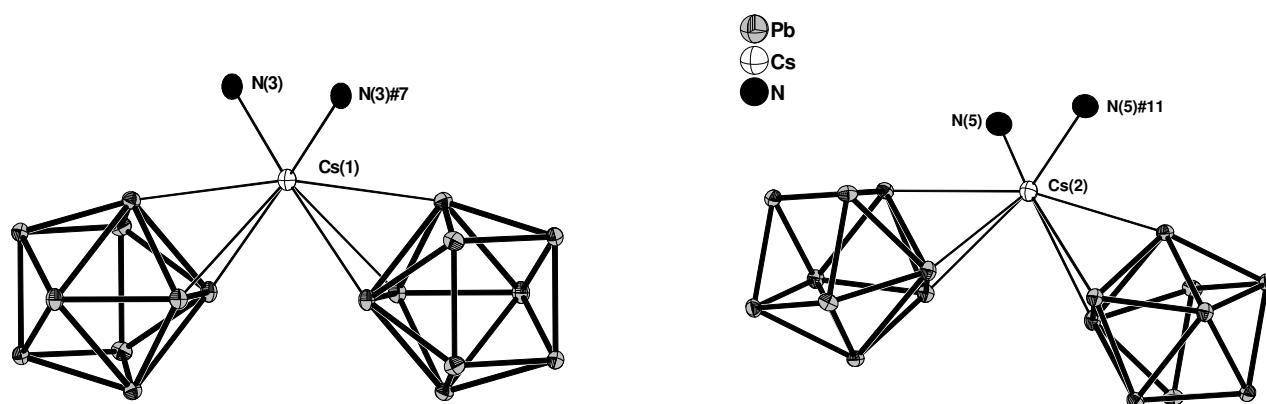


Abb. 91: Cäsiumkoordinationspolyeder um das $[Pb_9]^{4-}$ -Anion der Verbindung $Cs_4Pb_9 \cdot 8NH_3$; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die koordinativen Umgebungen der vier symmetrieeunabhängigen Cs^+ -Kationen finden sich in Abb. 92 dargestellt, um ein besseres Verständnis der Vernetzung der Struktur in der Verbindung $Cs_4Pb_9 \cdot 8NH_3$ zu erlangen. Cs(1) bis Cs(3) verknüpfen immer jeweils zwei, Cs(4) verrückt drei Nonoaplumbidanionen. Zusätzlich sind Cs(1) bis Cs(3) an vorhandene Ammoniakmoleküle (N(1), N(2), N(3) und N(5)) gebunden. Dabei wurden Cs–N-Abstände bis 3.36 Å in die Betrachtung miteinbezogen.



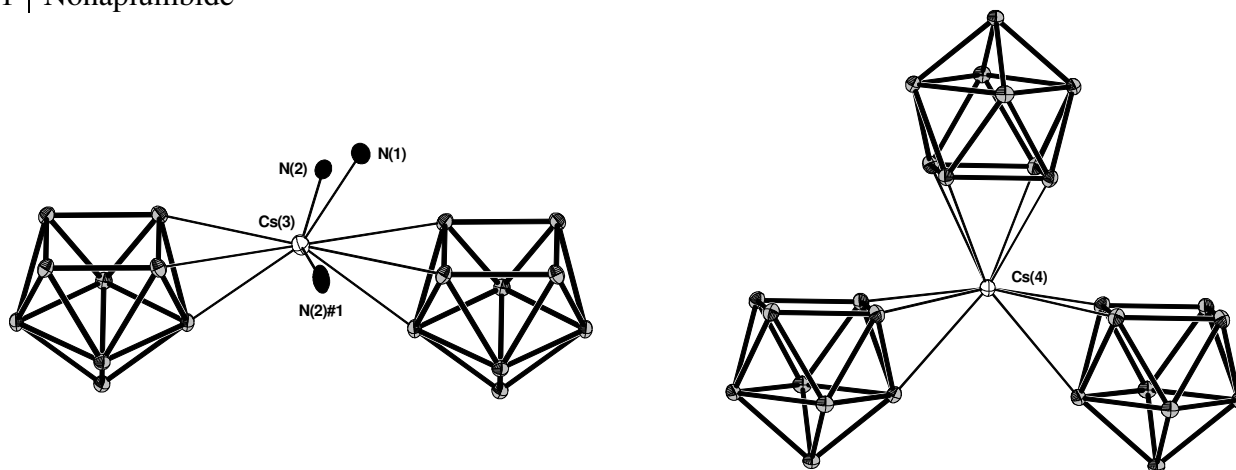


Abb. 92: Koordinationssphären der Cs^+ -Kationen in $\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 8\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Cs–N-Abstände [Å]: $\text{Cs}(1) - \text{N}(3) = 3.36(1)$, $\text{Cs}(1) - \text{N}(3)\#7 = 3.36(1)$, $\text{Cs}(2) - \text{N}(5) = 3.28(1)$, $\text{Cs}(2) - \text{N}(5)\#11 = 3.28(1)$, $\text{Cs}(3) - \text{N}(1) = 3.36(1)$, $\text{Cs}(3) - \text{N}(2) = 3.35(1)$, $\text{Cs}(3) - \text{N}(2)\#1 = 3.35(1)$; Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: $\#1 = x, -y, z$; $\#7 = -x+1, y, -z+2$; $\#11 = -x+1, y, -z+1$.

Die Kontakte zwischen Anionen und Kationen führen zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks mit dazwischen eingelagerten Ammoniakmolekülen, die partiell an die Cs^+ -Kationen koordinieren. Abb. 93 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur der Verbindung $\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 8\text{NH}_3$.

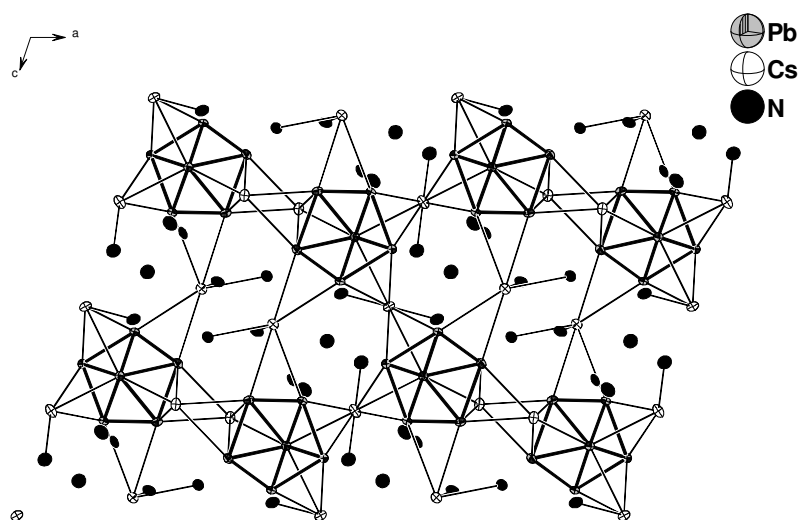


Abb. 93: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 8\text{NH}_3$ mit Blickrichtung entlang b ;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.4.5 Diskussion Nonaplumbide

Durch Solvolyse von binären Alkalimetall-Plumbid-Phasen in flüssigem Ammoniak gelang es, den bereits durch direkte Reduktion hergestellten Ammoniakaten mit Nonaplumbidanionen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Pb}_9\cdot\text{NH}_3$ ^[24] und $\text{Cs}_8[\text{Pb}_9]_2\text{CsNH}_2\cdot 9\text{NH}_3$ ^[25] die Verbindungen $\text{K}_5\text{Pb}_9(\text{OH})\cdot 11\text{NH}_3$, $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{Pb}_9\cdot 5\text{NH}_3$ und $\text{Cs}_4\text{Pb}_9\cdot 8\text{NH}_3$ hinzuzufügen. Die in der Einleitung vorgestellten Parameter der hier charakterisierten sowie literaturbekannter Nonaplumbidverbindungen finden sich zum Vergleich in Tab. 46 zusammengestellt. Darüber hinaus gibt die Tabelle exakte Punktgruppensymmetrien der Käfige an.

Verbindungen	A	B	C	D	h/e	d1/d2	$\alpha/^\circ$	PG
$\text{K}_5\text{Pb}_9(\text{OH})\cdot 11\text{NH}_3$	3.073(1)	3.366(1)	3.097(1)	3.106(1)	1.16	1.04	4.57	C_s
$[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{Pb}_9\cdot 5\text{NH}_3$	3.092(2)	3.377(2)	3.126(2)	3.121(1)	1.16	1.03	0.24	C_1
$\text{Cs}_4\text{Pb}_9\cdot 8\text{NH}_3$	3.097(1)	3.374(1)	3.123(1)	3.144(1)	1.16	1.0	0.64	C_s
$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Pb}_9\cdot\text{NH}_3$ ^[24]	3.061	3.360	3.082	3.096	1.16	1.03	2.03 -1.45	C_1
$\text{Cs}_8[\text{Pb}_9]_2\text{CsNH}_2\cdot 9\text{NH}_3$ ^[25]	3.072 u.	3.384 u.	3.094 u.	3.108 u.		1.01	-0.22	C_1 u.
	3.064	3.360	3.102	3.104		1.02	-2.09	C_1
K_4Pb_9 ^[116]	3.09 u.	3.469 u.	3.099 u.	3.134 u.	1.15	1.0	0.35	C_s u.
	3.125	3.464	3.045	3.182	1.15	1.20	10.8	C_s
Rb_4Pb_9 ^[117]	3.099 u.	3.469 u.	3.106 u.	3.132 u.	1.16	1	0.37	C_s u.
	3.129	3.473	3.044	3.189	1.17	1.19	10.53	C_s
Cs_4Pb_9 ^[115]	3.095	3.369	3.109	3.131	1.17	1.04	5.19	C_1
$[\text{K}(18\text{K6})]_4\text{Pb}_9\cdot\text{en}\cdot\text{tol}$ ^[110]	3.076	3.383	3.151	3.105	1.17	1.02	0.27	C_s
$[\text{K}(222\text{-crypt})]_3\text{KPb}_9$ ^[109]	3.067	3.373	3.080	3.104	1.16	1.01	1.6	C_1
$[\text{K}(2,2,2\text{-cryp})]_3\text{Pb}_9$ ^[109]	3.092	3.329	3.081	3.157	1.08	1.36	14.2	C_1
$[\text{K}(2,2,2\text{-cryp})]_3\text{Pb}_9\cdot 0.5\text{en}$ ^[107]	3.080	3.320	3.051	3.148	1.08	1.36	14.1	C_1
$[\text{K}(2,2,2\text{-cryp})]_6\text{Pb}_9\text{Pb}_9\cdot 1.5\text{en}\cdot 0.5\text{tol}$ ^[108]	3.077	3.326	3.069	3.158	1.03	1.38	16	C_1 u.
	3.061	3.303	3.079	3.144	1.06	1.18	12	C_1

Tab. 46: Zusammenstellung der unter 3.3.1 vorgestellten Parameter und Punktgruppensymmetrien (PG) von den in dieser Arbeit charakterisierten Nonaplumbiden und von Beispielen aus der Literatur.

Die Clusterionen der Ammoniakate $\text{K}_5\text{Pb}_9(\text{OH})\cdot 11\text{NH}_3$, $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{Pb}_9\cdot 5\text{NH}_3$ und $\text{Cs}_4\text{Pb}_9\cdot 8\text{NH}_3$ fügen sich mit den für sie ermittelten Parametern nahtlos in die Reihe der aus der Literatur bekannten Nonaplumbidanionen ein.

Alle hier vorgestellten Pb_9^{4-} -Käfige verfügen über eine mehr oder weniger große Anzahl an Kationenkontakten. Dementsprechend sind deren Pb–Pb-Abstandswerte im Schnitt etwas länger im Vergleich zu denen der völlig isoliert vorliegenden Anionen. So zeigen sich in den hier charakterisierten Ammoniakaten durchgehend größere Werte für A bis D als in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Pb}_9 \cdot \text{NH}_3$.

Gegenüber den entsprechenden binären Festphasen, durch deren Solvolyse die Ammoniakate synthetisiert werden konnten, zeigen die Kalium- und die Rubidiumverbindungen Cluster mit geringeren Pb–Pb-Abstandswerten. Bei diesen Ammoniakaten wurde die Koordination des Anions durch Einbau von Ammoniakmolekülen wesentlich erniedrigt, namentlich von 16 auf acht koordinierende Kationen in $\text{K}_5\text{Pb}_9(\text{OH}) \cdot 11\text{NH}_3$, und sogar von 16 auf drei koordinierende Kationen in $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{Pb}_9 \cdot 5\text{NH}_3$, wie in den Abbildungen 68 und 74 der Kapitel 3.3.2 und 3.3.3 anschaulich gezeigt. Im Solvat $\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 8\text{NH}_3$ zeigen sich gegenüber der binären Phase marginal größere Abstandswerte. Hier wurde die Koordination von 16 auf 9 erniedrigt, wobei die Cäsiumionen entsprechend ihrem „weicheren“ Charakter einen geringeren Einfluss auf das Anion zeigen.

Die in der Tabelle aufgelisteten Parameter, die die Zuordnung der Clusteranionen entweder einer angenäherten D_{3h} - oder C_{4v} -Symmetrie ermöglichen sollen, deuten in den Ammoniakatverbindungen alle auf die, für vierfach negativ geladenen Nonaplumbidkäfige von den Wade-Regeln vorhergesagte, C_{4v} -Symmetrie hin. Das h/e-Verhältnis weicht ebenso wie bei den entsprechend vierfach negativ geladenen Nonaplumbiden der Literatur relativ stark vom Idealwert 1 für D_{3h} -Symmetrie ab. Die Diagonalenverhältnisse der nicht überkappten Vierecksflächen der verzerrt quadratischen Prismen der hier vorgestellten Anionen liegen im Gegensatz zu den dreifach negativ geladenen Käfigen nahe 1. Auch die Diederwinkel nehmen Werte im einstelligen Bereich an, wohingegen die Winkel aller dreifach negativ geladenen Anionen im zweistelligen Bereich angesiedelt sind. Darüber hinaus wurden die hier nicht aufgelisteten Torsionswinkel der nicht überkappten Grundflächen der verzerrten quadratischen Prismen untersucht. Sie zeigen allerdings keine Besonderheit, da sie durchwegs positive und nicht wie in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Pb}_9 \cdot \text{NH}_3$ negative Werte annehmen. Deshalb wurde auf die Angabe verzichtet.

Wie bereits erwähnt, zeigen die in dieser Arbeit charakterisierten Verbindungen interessante Wechselwirkungen zwischen den Anionen und den vorhandenen Alkalimetallionen. In $\text{K}_5\text{Pb}_9(\text{OH}) \cdot 11\text{NH}_3$ beispielsweise kommt es mit dem Einbau von Hydroxidionen in die Struktur zur Ausbildung eines dreidimensionalen Anionen-Kationen-Netzwerks. Anders liegt der Fall im $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{Pb}_9 \cdot 5\text{NH}_3$, in dem das Anion zwar auch mit drei der vier

Gegenionen in Wechselwirkung tritt, diese allerdings für eine Verknüpfung der Cluster durch ihre koordinative Absättigung mit Kronenethermolekülen nicht zur Verfügung stehen. So liegen in der Struktur isolierte Einheiten aus kationischen $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]^+$ - und anionischen $[(\text{Rb}(18\text{-Krone-6}))_3\text{Pb}_9]^-$ -Komplexen nebeneinander vor. Es konnte trotz der Verschiedenheit der jeweiligen Solvatmoleküle eine strukturelle Verwandtschaft zu $[\text{K}(18\text{K6})]_4\text{Pb}_9\cdot\text{en}\cdot\text{tol}$ festgestellt werden.

In $\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 8\text{NH}_3$ findet sich schließlich wieder ein dreidimensionales Netzwerk aus Anionen und Kationen. Es stellt das erste Ammoniakat mit durch Kationen koordinierten Nonaplumbidanionen dar, das weder chelatisierende Liganden wie 18-Krone-6 oder 2,2,2-crypt enthält, noch zusätzliche Anionen wie OH^- oder NH_2^- , wie in $\text{K}_5\text{Pb}_9(\text{OH}) \cdot 11\text{NH}_3$ bzw. $\text{Cs}_8[\text{Pb}_9]_2\text{CsNH}_2 \cdot 9\text{NH}_3$. Somit unterscheidet es sich von der binären Ausgangsphase Cs_4Pb_9 lediglich in den vorhandenen Ammoniakmolekülen und zeigt umso deutlicher, welchen Einfluss Solvatmoleküle auf die strukturellen Gegebenheiten der Alkalimetallplumbidverbindungen ausüben.

3.5 Tetraplumbide

3.5.1 Einführung

Bereits in der Einführung zu Kapitel 3.4 wurde ein grober historischer Überblick zur Untersuchung von Käfigplumbiden gegeben. Das von *E. Zintl* erstmals identifizierte Na_4Pb_9 ^[105], sowie allgemein intermetallische Verbindungen aus den stark elektropositiven Alkali- bzw. Erdalkalimetallen und Elementen der 13. bis 16. Gruppe werden heute als Zintlphasen bezeichnet. In diesen intermetallischen Phasen treten zusätzlich zu ionischen Kontakten auch kovalente Bindungsanteile auf, die die Bildung von homoatomaren Polyanionen zur Folge haben. Diese werden nach Vorschlag von *Laves und Kohlschütter* in Gedenken an *Zintl's* Arbeiten „Zintl-anionen“ genannt ^[120].

Zur Vorhersage des Aufbaus dieser Anionen kann, falls lokalisierte Bindungen in Polyanionen vorliegen, das Zintl-Klemm-Busmann-Konzept ^[121, 122] herangezogen werden. Dabei werden alle Valenzelektronen in der Verbindung dem elektronegativeren Partner zugeordnet und entsprechend (8-N) (N = Valenzelektronenzahl) kovalente Bindungen pro Atom im Polyanion ausgebildet. Die Polyanionen zeigen oft den Aufbau entsprechend einer Elementstruktur mit gleicher Valenzelektronenzahl. In den binären Verbindungen ATt (A = Alkalimetall, Tt = Tetrele, Si, Ge, Sn und Pb) liegen in Analogie zu den P_4 -Käfigen des weißen Phosphors dementsprechend die Anionen als Tt_4^{4-} -Tetraeder vor ^[112].

Mit Ausnahme von NaSi und NaGe, die nach *Witte* ^[123] in eigenen untereinander ähnlichen monoklinen Strukturtypen kristallisieren, finden sich bei den übrigen ATt-Phasen von Silicium und Germanium der kubische KGe-Typ, bei denen von Zinn, außer $\beta\text{-CsSn}$ (K-Ge-Typ), und von Blei der tetragonale NaPb-Typ ^[112, 114, 117, 122, 123, 124]. Ihnen allen ist der tetraedrische Aufbau der vorhandenen $[\text{Tt}_4]^{4-}$ -Anionen gemeinsam. Unterschiede lassen sich bei den Wechselwirkungen zwischen den Anionen feststellen. Während bei den Stanniden und Germaniden des KGe-Typs die Anionen weit voneinander entfernt liegen, kann aufgrund der kurzen intermolekularen Abstände der Tetratetreleide des NaPb-Typs auf vorhandene Wechselwirkungen rückgeschlossen werden, die, wie vermutet wird, nicht nur von van-der-Waals-Kräften herrühren und mitunter strukturbestimmend sind ^[112].

Neben den binären Phasen treten die Tetraplumbide auch in so genannten pseudobinären Phasen $\text{A}_3\text{A}'\text{Pb}_4$ (A = Cs, Rb, K; A' = Na, Li) ^[113] auf, die ihrerseits wiederum isostrukturell kristallisieren. In jenen führen unterschiedliche Kationengrößen zu interessanten

Strukturmerkmalen. Binäre Phasen der Zusammensetzung $A_{12}Pb_{17}$ mit Tetratetreidkäfgen, entsprechend denen der leichteren Tetrele, konnten bis dato entgegen den von Kuznetsov^[125] berichteten Beobachtungen im Rb-Pb-System nicht charakterisiert werden^[117].

Ein weiteres sehr interessantes Beispiel einer Festkörperverbindung mit enthaltenen Pb_4^{4-} -Anionen stellt das als Doppelsalz charakterisierte $K_{19}Pb_8O_4(OH)_3$ ^[114] dar, das neben den Zintlanionen noch Alkalimetall-, Oxid- und Hydroxidionen enthält.

Allgemein sind $[Tt_4]^{4-}$ -Anionen in Solvaten lediglich im Bereich der Stannide und hier auch nur in Ammoniakaten^[25, 119] bekannt. Der Grund dafür liegt aller Wahrscheinlichkeit nach in der Schwierigkeit, die hohe Ladungsdichte derartiger Käfiganionen mit formal einer Ladung pro Atom - die für die leichteren Homologen umso höher ist - außerhalb von kompakten Festphasen zu kompensieren. Röntgenographisch charakterisiert werden konnten bisher die Verbindungen $[Li(NH_3)_4]_9Li_3Sn_{12} \cdot 11NH_3$ ^[25], $Na_4Sn_4 \cdot 13NH_3$ ^[25], $K_4Sn_4 \cdot 8NH_3$ ^[25], $K_6Sn_4(OH)_2 \cdot 2NH_3$ ^[119], $Rb_4Sn_4 \cdot 2NH_3$ ^[25] und $Cs_4Sn_4 \cdot 2NH_3$ ^[119].

3.5.2 Darstellung und Charakterisierung von $\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Das Ammoniakat $\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ konnte in flüssigem Ammoniak auf unterschiedlichen Synthesewegen dargestellt und in Form schwarzer Kristalle isoliert werden.

Zum einen wurden 0.157 g (0.159 mmol) der binären Phase K_4Pb_4 , 0.006 g (0.082 mmol) KPH_2 und 0.06 g (0.159 mmol) 18-Krone-6 eingewogen und anschließend ca. 30 ml Ammoniak aufkondensiert. Nach einer Lagerzeit des braun gefärbten Ansatzes von ca. drei Monaten konnten schwarze, metallisch glänzende, plättchenförmige Kristalle von $\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ isoliert und röntgenographisch untersucht werden.

Auch bei der Verwendung von 2,2,2-crypt statt 18-Krone-6 kristallisierte das gleiche Ammoniakat aus. Dazu wurde aus 0.262 g (0.266 mmol) der binären Phase K_4Pb_4 , 0.01 g (0.139 mmol) KPH_2 und 0.07 g (0.265 mmol) 2,2,2-crypt 6 und ca. 30 ml Ammoniak eine dunkelbraune Reaktionslösung hergestellt. Nach einer Lagerzeit von ca. drei Monaten konnten entsprechende Kristalle erhalten werden.

Aus einem Ansatz, für den 0.150 g (0.524 mmol) PbSe und 0.060 g (1.575 mmol) K eingewogen und ca. 30 ml Ammoniak aufkondensiert wurden, und der nach einem Tag Lagerzeit von blau nach schwarz verfärbt war, konnten nach ca. fünf Monaten ebenfalls Kristalle von $\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ identifiziert werden.

Die Lösung der Struktur der Verbindung $\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ gelang unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurde der Datensatz empirisch unter Verwendung des Programms PLATON (DELrefABS) ^[34] absorptionskorrigiert. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle und der Hydroxidionen konnten aufgrund der schlechten Qualität des Datensatzes nicht durch Differenzfouriersynthese ermittelt werden. Die Summenformel sowie die molare Masse wurden entsprechend angepasst. Am Ende der Verfeinerung wurde mittels PLATON (ADDSYM) ^[34] die Symmetrie überprüft. Die relativ hohe Restelektronendichte befindet sich im Bereich von ca. 1 Å von den Bleiatomen entfernt.

In Tab. 47 sind die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ aufgelistet.

Summenformel	$K_6Pb_4O_2N_5H_{17}$
molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	1165.45
Kristallgröße/ mm	0.2 x 0.2 x 0.04
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$
Zellparameter	
$a/ \text{\AA}$	8.624(2)
$b/ \text{\AA}$	12.968(3)
$c/ \text{\AA}$	21.120(6)
$\alpha/ ^\circ$	90
$\beta/ ^\circ$	103.82(3)
$\gamma/ ^\circ$	90
Volumen/ \AA^3	2294(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte/ $g \cdot cm^{-3}$	3.375
Absorptionskorrektur	DELrefABS ^[34]
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	30.357
$F(000)$	1971
Detektorabstand/ mm	60
Belichtungszeit/ min	5
φ - Inkrement/ $^\circ$	0.8
θ - Bereich/ $^\circ$	2.43 – 26.37
Vollständigkeit gegenüber $\theta/ \%$	99.6
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	26418/ 4670
R_{int}	0.1405
Parameters/ Restraints	154/ 0
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0492, 0.1440
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.0525, 0.1469
GooF ²	0.990
Restelektronendichte/ $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	4.920/ –4.350

Tab. 47: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $K_6Pb_4(OH)_2 \cdot 5NH_3$.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung setzt sich aus einem $[\text{Pb}_4]^{4-}$ -Käfig, sechs Kaliumkationen, zwei Hydroxidionen und fünf Ammoniakmolekülen zusammen und entspricht somit einer Formeleinheit. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen (4e) der Raumgruppe $P 2_1/c$.

Das Plumbidanion des Ammoniakats ist verzerrt tetraedrisch mit formal einer Ladung pro Atom aufgebaut. Die Pb–Pb-Abstände innerhalb des Anions reichen von 3.0900(9) bis 3.129(1) Å. Der Abstand zum nächstliegenden Tetrelidanion beträgt 5.62 Å und liegt somit deutlich höher als der entsprechende Interclusterabstand im nachfolgend unter 3.4.3 beschriebenen Rubidiumplumbidammoniakat (4.797 Å). Das hochgeladene Anion liegt im Ammoniak nicht isoliert vor, sondern verfügt über zahlreiche Kontakte zu den vorhandenen Kaliumkationen Abb. 94 zeigt das Tetraplumbidanion mit seiner K^+ -Umgebung. Die Werte für alle eingezeichneten Bindungen sind in der Bildunterschrift zusammengestellt.

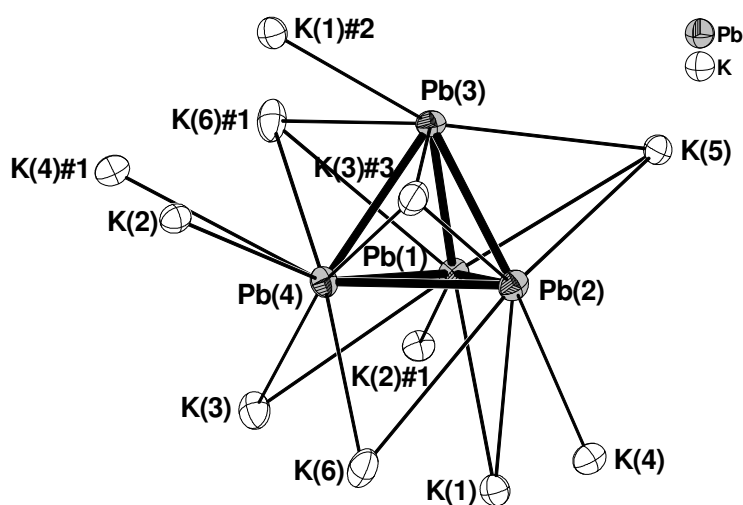


Abb. 94: $[\text{Pb}_4]^{4-}$ -Anion und dessen Kaliumkoordinationssphäre in $\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]:
 $\text{Pb}(1) - \text{Pb}(2) = 3.0900(9)$, $\text{Pb}(1) - \text{Pb}(3) = 3.1242(8)$, $\text{Pb}(1) - \text{Pb}(4) = 3.106(1)$, $\text{Pb}(2) - \text{Pb}(3) = 3.0941(7)$,
 $\text{Pb}(2) - \text{Pb}(4) = 3.129(1)$, $\text{Pb}(3) - \text{Pb}(4) = 3.104(1)$, $\text{Pb}(1) - \text{K}(1) = 3.838(2)$, $\text{Pb}(1) - \text{K}(2)\#1 = 3.749(2)$, $\text{Pb}(1) - \text{K}(3) = 3.983(2)$, $\text{Pb}(1) - \text{K}(5) = 3.918(3)$, $\text{Pb}(1) - \text{K}(6)\#1 = 3.935(3)$, $\text{Pb}(2) - \text{K}(1) = 3.649(2)$, $\text{Pb}(2) - \text{K}(3)\#3 = 3.752(3)$, $\text{Pb}(2) - \text{K}(4) = 3.812(2)$, $\text{Pb}(2) - \text{K}(5) = 3.871(2)$, $\text{Pb}(2) - \text{K}(6) = 4.124(3)$, $\text{Pb}(3) - \text{K}(1)\#2 = 3.619(2)$,
 $\text{Pb}(3) - \text{K}(3)\#3 = 4.244(3)$, $\text{Pb}(3) - \text{K}(5) = 3.876(3)$, $\text{Pb}(3) - \text{K}(6)\#1 = 3.826(3)$, $\text{Pb}(4) - \text{K}(2) = 3.849(3)$, $\text{Pb}(4) - \text{K}(3) = 3.861(3)$, $\text{Pb}(4) - \text{K}(3)\#3 = 4.213(3)$, $\text{Pb}(4) - \text{K}(4)\#1 = 3.903(3)$, $\text{Pb}(4) - \text{K}(6) = 3.767(3)$, $\text{Pb}(4) - \text{K}(6)\#1 = 4.191(3)$; Symmetrieeoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $-x+1, y+0.5, -z+1.5$; #2 = $x-1, y, z$; #3 = $-x+1, y-0.5, -z+1.5$.

Insgesamt elf Kaliumionen koordinieren an das Tetraplumbid, wobei drei davon η^3 -artig drei der vier Dreiecksflächen des annähernden Tetraeders überkappen. Über den drei Kanten der nicht überbrückten Dreiecksfläche sind drei weitere Kationen η^2 -artig gebunden. Fünf Kaliumionen koordinieren je einfach die Bleiatome des Anions.

Gegenüber der entsprechenden binären Phase $\text{KPb}^{[114]}$ findet sich in $\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ eine Verringerung der Koordinationszahl des Plumbidanions wie in Abb. 95 dargestellt. Die Zahl der koordinierenden Kationen ist bei Anwesenheit von Hydroxidionen und Solvatmolekülen um fünf erniedrigt. Dies entspricht den Beobachtungen und der Erwartung, dass bei Einbau von zusätzlichen Packungsteilchen die Struktur aufgeweitet wird und somit Bindungen aufbrechen.

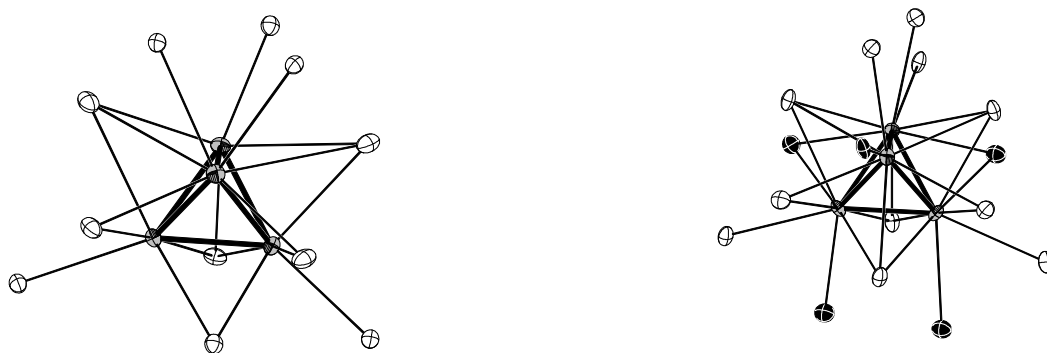


Abb. 95: Gegenüberstellung der koordinativen Umgebung der $[\text{Pb}_4]^{4-}$ -Käfige in $\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ (links) und KPb (rechts);

K^+ -Ionen, die nur in der binären Phase koordinieren, sind in schwarz dargestellt; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die beiden symmetrieunabhängigen Hydroxidionen, als zusätzliche Anionen im Ammoniakat, werden in erster Umgebung von vier Kaliumkationen im Falle von $\text{O}(1)\text{H}^-$ bzw. von fünf bei $\text{O}(2)\text{H}^-$ im Abstand von 2.647(9) bis 2.747(7) Å koordiniert. Der Koordinationspolyeder um $\text{O}(2)\text{H}^-$ besitzt die Form einer stark verzerrten quadratischen Pyramide. Die Kationen um $\text{O}(1)\text{H}^-$ sind auf den ersten Blick eher unregelmäßig angeordnet.

Ein wenig weiter entfernt kommen um die Hydroxidionen noch insgesamt drei weitere Kaliumkationen mit O–K-Abständen von 3.248(8), 3.391(8) und 4.158(7) Å vor, so dass beide OH^- -Ionen verzerrt oktaedrisch umgeben sind.

Die Kaliumoktaeder sind über je zwei Dreiecksflächen zu ${}^1_\infty[\text{K}_6(\text{OH})_2]^{4+}$ -Ketten verknüpft. Ein Teilfragment der genannten Stränge ist in Abb. 96 gesondert dargestellt.

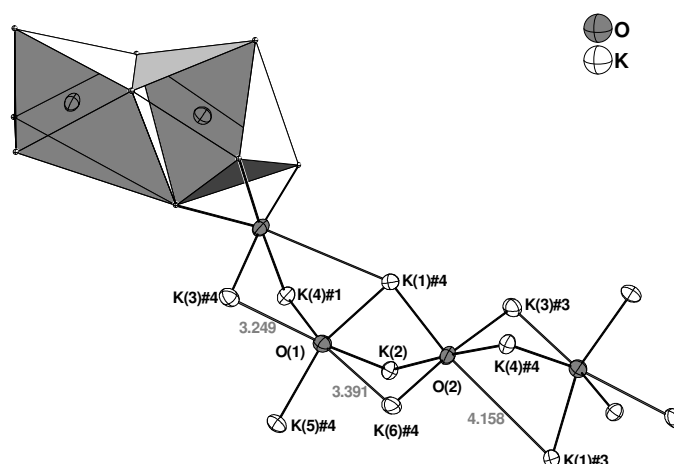


Abb. 96: Abschnitt einer ${}^1_{\infty}[K_6(OH)_2]^{4+}$ -Kette in $K_6Pb_4(OH)_2 \cdot 5NH_3$;

Zur Veranschaulichung der Flächenverknüpfung sind zwei Koordinationspolyeder in Oktaederdarstellung; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Abstände [Å]: O(1) – K(1)#4 = 2.736(8), O(1) – K(2) = 2.660(9), O(1) – K(3)#4 = 3.249(8), O(1) – K(4)#1 = 2.647(9), O(1) – K(5)#4 = 2.670(9), O(1) – K(6)#4 = 3.391(8), O(2) – K(1)#3 = 4.158(7), O(2) – K(1)#4 = 2.675(7), O(2) – K(2) = 2.714(7), O(2) – K(3)#3 = 2.747(7), O(2) – K(4)#4 = 2.689(7), O(2) – K(6)#4 = 2.726(7). Symmetrioperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $-x+1, y+0.5, -z+1.5$; #3 = $-x+1, y-0.5, -z+1.5$; #4 = $x-1, y, z$.

Darin tritt abwechselnd cis- und trans-Verknüpfung auf. Eine Oktaederecke (K(5)) wirkt nicht verknüpfend und dient, wie später beschrieben, als einzige Kontaktstelle zwischen den in zwei Dimensionen sehr vernetzten, „Kationen-Anionen-Schichten“.

Die Kationen K(2) bis K(6) bilden zusätzlich zu den Hydroxidionen und den Tetraplumbidanionen Kontakte zu den vorhandenen Ammoniakmolekülen aus. Es wurden K–N-Abstände von 2.92(1) bis 3.62(2) Å in die Betrachtung miteinbezogen, wobei der gewählte Abstandsbereich bezogen auf die Umgebung chemisch sinnvoll erscheint.

In Abb. 97 findet sich der Versuch, die Koordinationssphären aller symmetrieunabhängigen Kationen und NH_3 -Moleküle in einer Darstellung zu zeigen und somit die Verknüpfung aller vorkommenden Teilchensorten in der Struktur zu verdeutlichen.

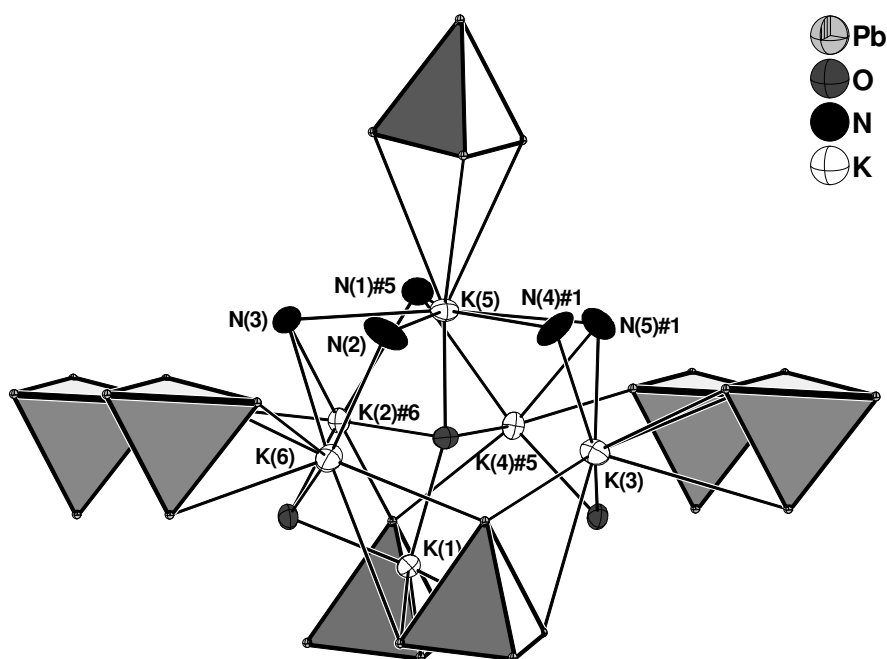


Abb. 97: Koordinationssphären der K^+ -Kationen in $K_6Pb_4(OH)_2 \cdot 5NH_3$;

$[Pb_4]^{4-}$ -Anionen in Polyederdarstellung; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $-x+1, y+0.5, -z+1.5$; #5 = $-x+2, y+0.5, -z+1.5$; #6 = $x+1, y, z$.

Es fällt auf, dass alle fünf symmetrieunabhängigen Ammoniakmoleküle an K(5) koordinieren und gemeinsam mit K(5) nahezu in einer Ebene liegen.

Ein Ausschnitt aus der Struktur mit Blick entlang der kristallographischen b -Achse ist in Abb. 98 gezeigt.

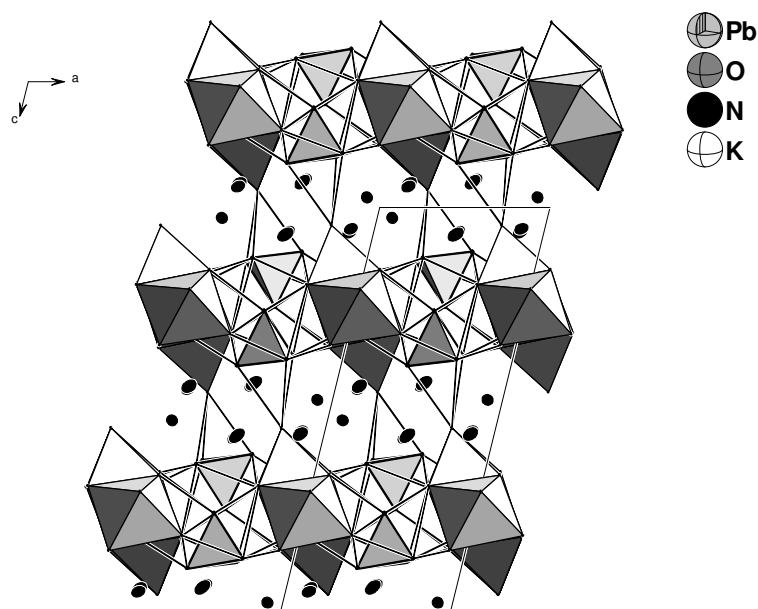


Abb. 98: Ausschnitt aus der Struktur von $K_6Pb_4(OH)_2 \cdot 5NH_3$ in Blickrichtung entlang b mit eingezeichneten Anionen-Kationen-Kontakten;

K–N-Kontakte wurden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht angezeigt; außerdem wurde Polyederdarstellung gewählt; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Erkennbar verlaufen die weiter oben beschriebenen ${}^1_{\infty}[K_6(OH)_2]^{4+}$ -Stränge, die in Oktaederdarstellung in Abb. 98 wiedergegeben sind, entlang der kristallographischen b -Achse. Sie sind über zahlreiche Kontakte mit den Tetraplumbidanionen in Richtung a verknüpft. Dagegen sorgt wie bereits erwähnt lediglich K(5) für die Vernetzung der Anionen und Kationen entlang c . Grund dafür sind die parallel zur ab -Ebene fast „schichtartig“ eingelagerten Ammoniakmoleküle, die für eine Aufweitung der Struktur vor allem in c -Richtung verantwortlich sind.

3.5.3 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Das Ammoniakat $\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ konnte in flüssigem Ammoniak durch Solvolyse der binären Phase Rb_4Pb_4 in Form schwarzer Kristalle isoliert werden. Zur Darstellung wurde eine Lösung aus 0.149 g (0.127 mmol) der binären Phase Rb_4Pb_4 und ca. 30 ml Ammoniak hergestellt. Nach einer Lagerzeit des schwarz gefärbten Ansatzes von ca. vier Monaten konnten Kristalle von $\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ isoliert und röntgenographisch untersucht werden.

Die Lösung der Struktur der Verbindung $\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ gelang unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/a$. Abweichend von der Standardaufstellung $P 2_1/c$ wurde die Raumgruppe so gewählt, dass sie mit den isostrukturellen Verbindung $\text{Rb}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ ^[25] und $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ ^[119] übereinstimmt. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurde der Datensatz empirisch unter Verwendung des Programms PLATON (DELrefABS) ^[34] absorptionskorrigiert. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle konnten nicht durch Differenzfouriersynthese ermittelt werden. Die Summenformel sowie die molare Masse wurden entsprechend angepasst. Am Ende der Verfeinerung wurde mittels PLATON (ADDSYM) ^[34] die Symmetrie überprüft.

Die relativ hohe Restelektronendichte befindet sich im Bereich von ca. 1 Å von den Bleiatomen entfernt. Ein geeignetes Fehlordnungsmodell konnte nicht ermittelt werden.

In Tab. 48 sind die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung von $\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ aufgelistet.

Summenformel	Rb ₄ Pb ₄ N ₂ H ₆
molare Masse / g·mol ⁻¹	1198.66
Kristallgröße/ mm	0.06 x 0.06 x 0.03
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>
Zellparameter	
<i>a</i> / Å	13.170(3)
<i>b</i> / Å	9.490(2)
<i>c</i> / Å	13.410(3)
α / °	90
β / °	107.87(3)
γ / °	90
Volumen/ Å ³	1595.2(6)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte/ g·cm ⁻³	4.991
Absorptionskorrektur	DELrefABS ^[34]
Absorptionskoeffizient/ mm ⁻¹	54.173
<i>F</i> (000)	1960
Detektorabstand/ mm	70
Belichtungszeit/ min	9
φ - Inkrement/ °	0.8
θ - Bereich/ °	2.67 – 25.92
Vollständigkeit gegenüber θ / %	96.0
Gesamtzahl der Reflexe/ unabhängige Reflexe	22332/ 2987
<i>R</i> _{int}	0.1575
Parameters/ Restraints	91/ 0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)), <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0505, 0.1097
<i>R</i> ₁ (alle Daten), <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0612, 0.1134
GooF ²	0.978
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	3.844/ –3.652

Tab. 48: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von Rb₄Pb₄ · 2NH₃.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit von $\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ entspricht in diesem Fall der Summenformel der Verbindung. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen ($4e$) der Raumgruppe $P 2_1/a$. Die Verbindung kristallisiert isostrukturell zu den von A. Fleischmann und K. Wiesler charakterisierten Ammoniakaten $\text{Rb}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ ^[25] und $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ ^[119].

Das hochgeladene $[\text{Pb}_4]^{4-}$ -Anion mit formal einer Ladung pro Atom liegt in der Struktur nicht isoliert vor, sondern wird von 14 Rubidiumkationen im Abstand von 3.710(2) bis 4.386(2) Å koordiniert. Alle vier symmetrieunabhängigen Rubidiumkationen sind an der Koordination beteiligt. Die Pb–Pb-Bindungslängen nehmen Werte von 3.028(1) bis 3.089(2) Å an und sind somit marginal kürzer als die in $\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ (3.0900(9) bis 3.129(1) Å). Abb. 99 zeigt das Tetraplumbidanion mit dessen Koordinationssphäre. In der Bildunterschrift sind die Abstände und Winkel innerhalb des Anions und seiner Umgebung aufgereiht.

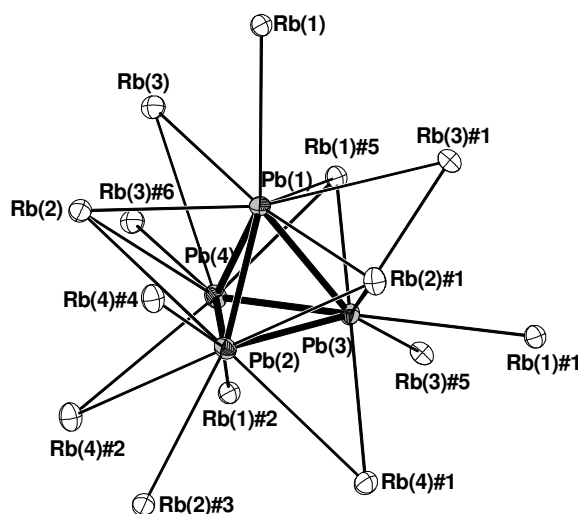


Abb. 99: $[\text{Pb}_4]^{4-}$ -Anion und dessen Rubidiumkoordinationssphäre in $\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$;

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ausgewählte Abstände [Å]: Pb(1) – Pb(2) = 3.0666(9), Pb(1) – Pb(3) = 3.0705(9), Pb(1) – Pb(4) = 3.0774(9), Pb(2) – Pb(3) = 3.089(2), Pb(2) – Pb(4) = 3.028(1), Pb(3) – Pb(4) = 3.071(1), Pb(1) – Rb(1) = 3.727(2), Pb(1) – Rb(1)#2 = 4.003(2), Pb(1) – Rb(2) = 3.756(2), Pb(1) – Rb(2)#1 = 3.973(2), Pb(1) – Rb(3) = 4.066(2), Pb(1) – Rb(3)#1 = 4.026(2), Pb(2) – Rb(2) = 4.114(2), Pb(2) – Rb(2)#1 = 4.050(2), Pb(2) – Rb(2)#3 = 3.767(2), Pb(2) – Rb(4)#1 = 4.013(2), Pb(2) – Rb(4)#4 = 3.790(2), Pb(2) – Rb(4)#5 = 4.165(2), Pb(3) – Rb(1)#1 = 3.843(2), Pb(3) – Rb(1)#2 = 3.870(2), Pb(3) – Rb(2)#1 = 3.883(2), Pb(3) – Rb(3)#1 = 3.829(2), Pb(3) – Rb(3)#2 = 3.953(2), Pb(3) – Rb(4)#1 = 3.799(2), Pb(4) – Rb(1)#2 = 3.752(2), Pb(4) – Rb(1)#5 = 3.710(2), Pb(4) – Rb(2) = 4.386(2), Pb(4) – Rb(3) = 4.132(2), Pb(4) – Rb(3)#6 = 4.216(2), Pb(4) – Rb(4)#5 = 3.916(2); Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = $x+0.5, -y+0.5, z$; #2 = $-x+1.5, y+0.5, -z+1$; #3 = $-x+1, -y+1, -z$; #4 = $-x+1, -y, -z$; #5 = $x, y+1, z$; #6 = $-x+1, -y+1, -z+1$.

Drei der 14 koordinierenden Rubidiumionen überkappen η^3 -artig drei der vier Dreiecksflächen des Käfiganions. Vier weitere Kationen sitzen über vier Plumbidkanten und sind η^2 -artig gebunden. Die restlichen sieben Rb^+ koordinieren „einfach“ an die Bleiatome des Plumbids.

Beim Vergleich der koordinativen Umgebung des Anions mit der in der binären Phase RbPb ^[126] in Abb. 100 ist die Ähnlichkeit der Positionierung der Kationen ersichtlich. Alle in $\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ vorhandenen Kontakte finden sich ebenfalls in der binären Phase wieder. Allerdings ist die Anionenkoordinationssphäre im Ammoniakat um zwei Rubidiumionen gegenüber der binären Phase verringert, die in Abb. 100 rechts schwarz dargestellt sind. Einmal mehr kann dies mit der Aufweitung der Packung durch Einbau der Ammoniakmoleküle begründet werden.

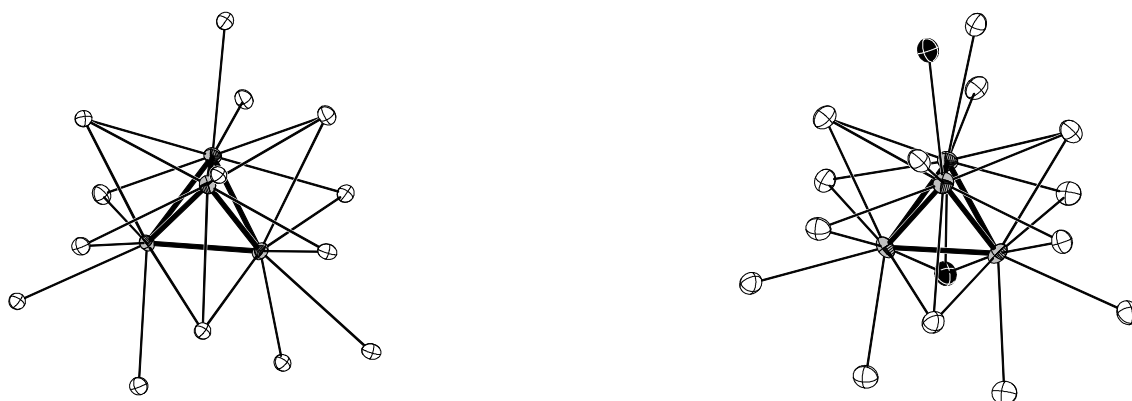


Abb. 100: Gegenüberstellung der koordinativen Umgebung der $[\text{Pb}_4]^{4-}$ -Käfige in $\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ (links) und RbPb (rechts);

Rb^+ -Ionen, die nur in der binären Phase koordinieren, sind in schwarz dargestellt; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Bei weiterer Betrachtung der Umgebung eines $[\text{Pb}_4]^{4-}$ -Käfigs findet man in 4.797 Å Entfernung ein nächstes Tetraplumbid. Dieser Wert ist deutlich kleiner als der nächstgrößere Abstand zwischen Plumbidkäfigen in diesem Ammoniakat (5.134 Å). In der Festphase Rb_4Pb_4 liegen die Interclusterabstände bei 4.417 Å, wobei von jedem Bleiatom eines $[\text{Pb}_4]^{4-}$ -Anions ein weiterer Tetrelidkäfig zu finden ist. Dieser Sachverhalt spricht dafür, dass die Ammoniakmoleküle die Struktur nicht in alle drei Raumrichtungen gleichmäßig aufweiten.

Die vier symmetrieunabhängigen Rubidiumkationen bilden neben Ion-Ion- auch Ion-Dipol-Wechselwirkungen zu den vorhandenen Ammoniakmolekülen aus. Es wurden Rb–N-Abstände von 3.04(2) bis 3.48(2) Å in die Betrachtung miteinbezogen. Abb. 101 zeigt die unterschiedlichen Koordinationssphären der Kationen.

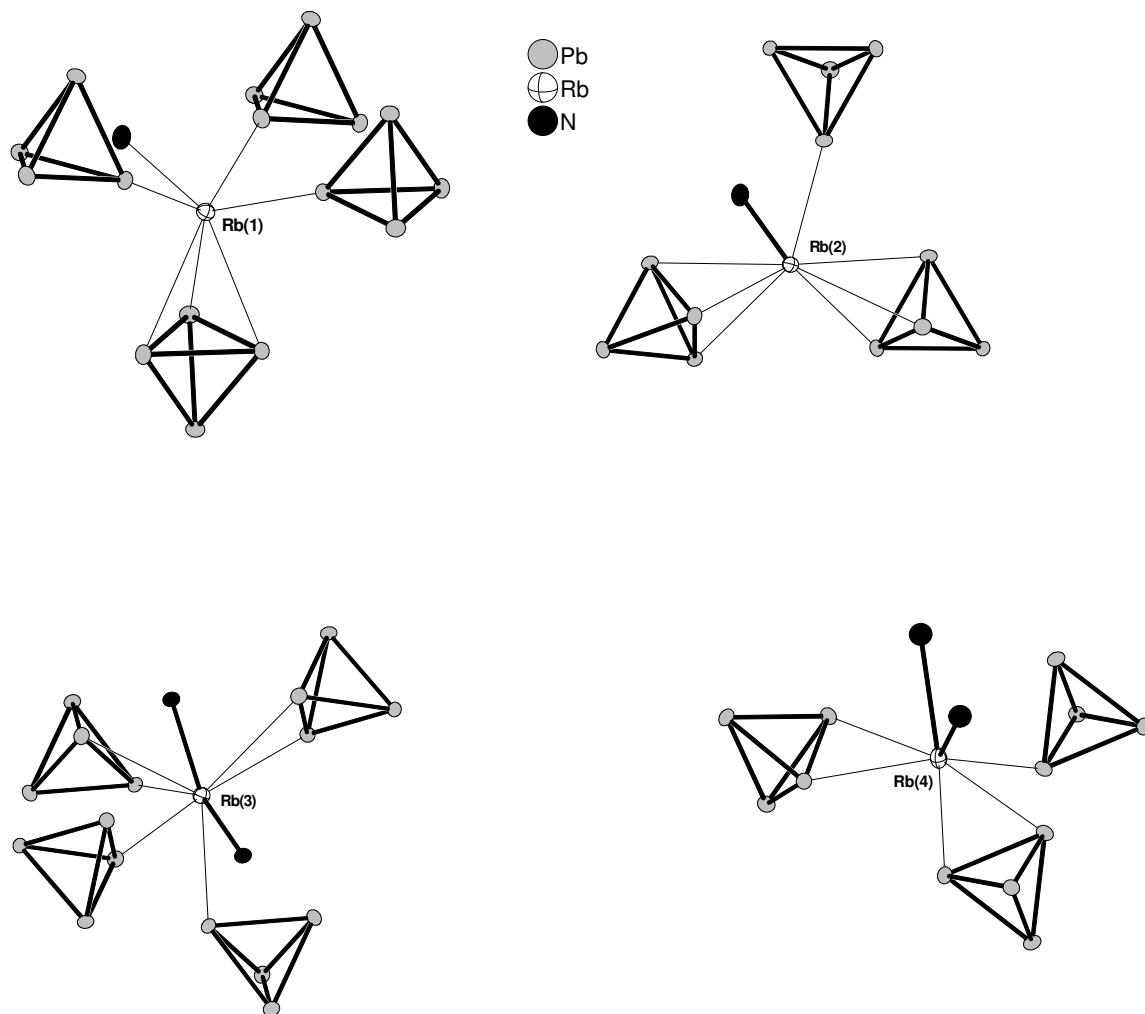


Abb. 101: Koordinative Umgebung der symmetrieunabhängigen Rb^+ -Kationen; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Koordinationszahlen der Rb^+ -Ionen reichen von sieben bis neun. An Rb(1) und Rb(3) koordinieren neben Ammoniakmolekülen noch jeweils vier Tetrelidkäfige, wohingegen an Rb(2) und Rb(4) nur je drei Anionen gebunden sind.

Die zahlreichen Kontakte zwischen Anionen und Kationen führen zu einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur. Größere Strukturausschnitte sind zur Illustration in Abb. 102 gezeigt.

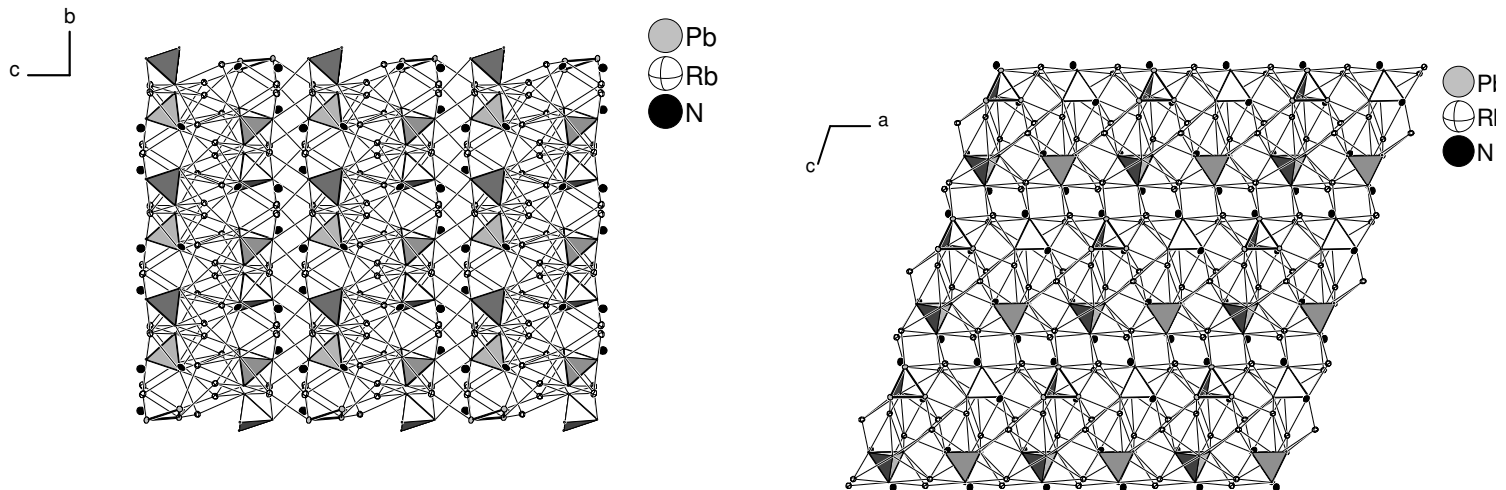


Abb. 102: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ in Blickrichtung a (links) und in Projektion auf die ac -Ebene (unten);

Zintlionen sind als Tetraeder dargestellt; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Interessanterweise ist die Vernetzung von Kationen und Anionen in c -Richtung nicht gleichmäßig, sondern wird immer wieder durch Ammoniakmoleküle unterbrochen, die parallel zur ab -Ebene eingelagert sind. Die Anordnung der Packungsteilchen in $\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ entlang c soll an dieser Stelle daher kurz näher betrachtet werden. Beginnend mit einer „Schicht“ aus Anionen, Rb(2), Rb(4) und Solvatmolekülen folgt eine reine „Kationenschicht“, die sich aus Rb(1) und Rb(3) zusammensetzt. Diese verknüpfen zwei „Schichten“, bestehend aus Anionen, Rb(2), Rb(4) durch zahlreiche Kontakte in c -Richtung zu einer Art „Tripelschicht“. Letztere werden nun aber in c -Richtung lediglich durch wenige Anionen-Kationen-Kontakte zur Dreidimensionalität fortgesetzt, da die Struktur durch eingelagerte Ammoniakmolekülen hier am stärksten aufgeweitet ist.

3.5.4 Diskussion

Die Reihe der Ammoniakate mit Tetratetrelen konnte von den Stanniden hin zu den Plumbiden mit der Synthese der Verbindungen $\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ erweitert werden. Die Plumbide kristallisieren isotyp zu den Stanniden $\text{Rb}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ ^[25] und $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ ^[119] bzw. $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ ^[119]. Anders als diese, die zumeist durch direkte Reduktion oder aber durch Solvolyse der Festphase K_4Sn_9 dargestellt wurden, sind die erhaltenen Plumbide unter anderem durch Solvolyse der entsprechenden binären Phasen Rb_4Pb_4 und K_4Pb_4 in flüssigem Ammoniak präpariert worden. Dies deutet darauf hin, dass die Struktur des Anions beim Auflösen im Lösungsmittel wahrscheinlich erhalten bleibt.

Tab. 49 stellt die Anzahl der ans Anion koordinierenden Kationen, die Intra- sowie die Interclusterabstände der hier diskutierten Ammoniakate und von ausgewählten Literaturverbindungen zusammen.

Verbindungen	Koordinierende Kationen	Intraclusterabstand/ Å	Interclusterabstand/ Å
Rb_4Pb_4 ^[126]	16	3.101	4.417
K_4Pb_4 ^[114]	16	3.106	4.167
$\text{K}_{19}\text{Pb}_8\text{O}_4(\text{OH})_3$ ^[114]	12+12	3.087	5.931
$\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	14	3.067	4.797
$\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$	11	3.108	5.62

Tab. 49: Gegenüberstellung der Zahl der koordinierenden Kationen pro Anion, der mittleren Intra- und der kürzesten Interclusterabstände von den in dieser Arbeit charakterisierten Tetraplumbiden mit den entsprechenden binären Phasen und der Verbindung $\text{K}_{19}\text{Pb}_8\text{O}_4(\text{OH})_3$.

Die Pb–Pb-Bindungslängen aller in Tab. 38 aufgeführten Plumbidverbindungen zeigen keine Auffälligkeiten. In $\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ finden sich im Schnitt die kürzesten Abstandswerte, da hier das Anion im Vergleich zu entsprechenden binären Phase von weniger Kationen koordiniert ist und gegenüber den der anderen Vergleichsverbindungen von weicheren Alkalimetallionen umgeben ist. Deutliche Streuung zeigt sich bei den aufgeführten Verbindungen jedoch in den Interclusterabständen. Im Ammoniakat $\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ kann eine relativ große Aufweitung der interanionischen Pb–Pb-Abstände gegenüber der binären Phase beobachtet werden, erklärbar durch Einbau von Ammoniak und zusätzlichen Hydroxidionen in die Struktur. Dies gilt analog auch für die Verbindung $\text{K}_{19}\text{Pb}_8\text{O}_4(\text{OH})_3$, in der zusätzlich zu

Hydroxidionen noch Oxidionen enthalten sind. Entsprechend anders liegt der Fall in $\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$, das sich von der Phase Rb_4Pb_4 lediglich im Einbau von zwei Ammoniakmolekülen unterscheidet, und daher einen geringeren Unterschied zu dessen Interclusterabständen zeigt. Allerdings handelt es sich bei dem kürzesten Abstandswert 4.797 Å um einen Einzelwert. Der übernächste Plumbidkäfig liegt dann bereits 5.134 Å entfernt. Die Struktur wird, wie in Kapitel 3.5.3 beschrieben, nicht in alle drei Dimensionen gleichmäßig aufgeweitet.

Die Gegenüberstellung der Koordinationssphären der Anionen in $\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ und K_4Pb_4 sowie in $\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ und Rb_4Pb_4 in den jeweiligen Kapiteln zeigte schon die nahe Verwandtschaft der Ammoniakate zu deren Festphasen. In beiden Fällen konnten die im Ammoniakat koordinierenden Kationen in der binären Phase ähnlich positioniert wieder gefunden. Die Reduktion von 16 auf 14 gebundener Rb^+ -Ionen in $\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ gegenüber dem solvatreien Rubidiumplumbid findet ihre Begründung wie eben bei den Interclusterabständen im Einbau von Ammoniakmoleküle und mit der dabei verbundenen Aufweitung der Struktur. Mit einer größeren Anzahl an Solvatmolekülen und zusätzlichen Hydroxidionen verringert sich dementsprechend stärker die Anzahl der koordinierende Kaliumkationen in $\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ um fünf gegenüber dem reinen Kaliumplumbid.

Die im letztgenannten Ammoniakat auftretenden Hydroxidionen zeigen wie die in der Literaturverbindung $\text{K}_{19}\text{Pb}_8\text{O}_4(\text{OH})_3$ eine verzerrt oktaedrische Kaliumkoordinationssphäre. Wie dort finden sich bei einem Hydroxidion fünf kürzere und ein längerer K-O-Abstand, wie es für Alkalimetallhydroxide typisch ist. Das zweite Hydroxidion in der Verbindung $\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ zeigt vier kurze und zwei weniger aufgeweitete K-O-Abstände. Wie in $\text{K}_{19}\text{Pb}_8\text{O}_4(\text{OH})_3$ findet auch im Ammoniak eine Verknüpfung der Kaliumkoodinationsoktaeder um die Hydroxidionen statt, mit dem Unterschied, dass statt Ecken- hier Flächenverknüpfung auftritt. Im „Doppelsalz“ resultiert ein Raumnetz, wenn die Koordinationspolyeder um die Oxide miteinbezogen werden, im Solvat zeigen sich ${}^1_{\infty}[\text{K}_6(\text{OH})_2]^{4+}$ -Stränge.

4 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Mit den Versuchen, Chalkogenidoplumbate und -bismutate der Chalkogene Selen und Tellur durch reduktive Spaltung binärer Blei- bzw. Bismutchalkogenide mit Lösungen aus Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak darzustellen, konnten eine Reihe bekannter und unbekannter Anionen dargestellt werden und damit strukturelle sowie auf die Reaktionen bezogene Erkenntnisse gewonnen werden.

Die Trichalkogenidomonoplumbate treten aufgrund ihrer hohen Ladungsdichte mit formal einer Ladung pro Atom in Verbindungen nicht isoliert auf. In $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{PbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ ^[19], $\text{K}_6(\text{PbSe}_3)\text{Se} \cdot 5\text{NH}_3$ ^[18], $\text{Rb}_4\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ ^[73], $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{K}_4\text{PbTe}_3 \cdot 12\text{NH}_3$ ^[72] und $\text{Cs}_4\text{PbTe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ sowie in $\text{K}_4\text{PbTe}_3 \cdot 2\text{en}$ ^[7], dem einzigen Nichtammoniakat, verfügen die Anionen über zahlreiche Kationenkontakte, die mit einer Ladungsdichtereduktion der Metallate einhergehen und somit die Existenz der Spezies ermöglichen. Selbst im Falle von Lithiumionen als Gegenkationen, die in der Regel in Ammoniakaten das Vorliegen als Lithiumtetraamminkomplexe bevorzugen, wird das Anion von zwei Kationen koordiniert, was die Instabilität von isolierten $[\text{PbCh}_3]^{4-}$ nochmals deutlich zeigt.

Die Reduktion der hohen Ladung von Trichalkogenidomonoplumbaten, die aus der Substitution von Chalkogenatomen mit Dihydrogenamid- bzw. Hydroxidgruppen resultiert, scheint auch ein Grund für das Auftreten von amid- bzw. hydroxidsubstituierten Chalkogenidomonoplumbaten zu sein, wie sie in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbSe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ^[19], $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{LiPbSe}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$, $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ und $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbPbTe}_2\text{OH} \cdot 3.5\text{NH}_3$ beobachtet werden konnten. Die Frage, ob sich die substituierten Chalkogenidometallate erst in Lösung möglicherweise aus $[\text{PbCh}_3]^{4-}$ bilden oder sie in situ beim „Auflösen“ der binären Phase eine Rolle spielen, kann nicht eindeutig beantwortet werden und gilt es zukünftig zu klären.

Ebenfalls eine geringere Ladungsdichte gegenüber Trichalkogenidomonoplumbaten weisen dimere Chalkogenidoplumbate auf, die in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Se}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ ^[19], $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Se}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ^[19], $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$, $\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ und $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ enthalten sind. Es konnte festgestellt werden, dass in den genannten Ammoniakaten die Selenidodiplumbate über eine gemeinsame Chalkogenkante, die Telluridodiplumbate dagegen über eine Fläche verknüpft sind, und dabei die kantenverknüpften $\text{cis-}[\text{Pb}_2\text{Se}_4]^{4-}$ und trans-

$[\text{Pb}_2\text{Se}_4]^{4-}$ nur in Verbindungen, in denen sie an Lithiumionen gebunden vorliegen, auftraten. Dagegen wurden in den entsprechenden Solvaten die flächenverknüpften $[\text{Pb}_2\text{Te}_3]^{2-}$ -Anionen sowohl isoliert als auch mit wenigen Kontakten zu den schwereren Alkalimetallen K und Rb beobachtet.

Das Fehlen kantenverknüpfter Telluridodiplumbate sowie flächenverknüpfter Selenidodiplumbate in den untersuchten Ammoniakaten lässt vermuten, dass in Verbindungen mit Telluridodiplumbaten die Minimierung der Ladungsdichte im Vordergrund steht und im Gegenzug dazu die erhöhte Abstoßung der Bleiatome innerhalb des Anions in Kauf genommen wird, während bei den Selenidodiplumbatammoniakaten der entgegengesetzte Fall gilt, vorausgesetzt es stehen Lithiumionen für die Koordination zur Verfügung. Diese Beobachtungen erklären sich mit dem größeren Radius von Tellur in Vergleich zu Selen.

Da dimere $[\text{Pb}_2\text{Se}_4]^{4-}$ -Anionen außerhalb der oben genannten Ammoniakate unbekannt sind, dagegen aber flächenverknüpfte $[\text{Pb}_2\text{Se}_3]^{2-}$ -Dimere in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Pb}_2\text{Se}_3]$ ^[8] und $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Pb}_2\text{Se}_3] \cdot 0.5$ en ^[9] existieren, ist diese Aussage auf Ammoniakate begrenzt. Es zeigt sich eindrucksvoll einmal mehr die Möglichkeit, in diesen Solvaten neuartige Anionen zu erhalten.

Ein weiteres Indiz dafür, dass Ammoniakate mit $[\text{Pb}_2\text{Se}_3]^{2-}$ -Dimeren nicht gefunden werden können, erhält man mit den Ergebnissen der Ansätze, für die PbSe, K bzw. Rb und 18-Krone-6 eingesetzt wurden. Im Gegensatz zu den Reaktionslösungen von PbTe, K bzw. Rb, 18-Krone-6 und Ammoniak konnten aus ersteren statt Verbindungen mit $[\text{Pb}_2\text{Se}_3]^{2-}$ -Dimeren die Ammoniakate $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{KPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 16\text{NH}_3$ ^[73] und $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$ isoliert werden.

Die darin enthaltenen Chalkogenidoplumbatcluster $[\text{APb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8]^{3-}$ (A= K, Rb) konnten in dieser Form erstmalig identifiziert werden, und können als eckenverknüpfte Oligomere aus zwölf $[\text{PbO}_2\text{Se}]^{4-}$ -Anionen entsprechend $[\text{Pb}_{12}\text{Se}_{12/2}\text{O}_{24/3}]^{4-}$ mit interstitiell sitzendem Alkalimetallion aufgefasst werden. Das Octaoxidohexaselenidododecaplumbat darin ist umso bemerkenswerter, da allgemein die Anordnung der Atome darin homoatomaren, leicht verzerrten Polyedern entspricht. Im Speziellen konnten jeweils ein Sauerstoffkubus, ein Bleidodekaeder und ein Selenoktaeder ausgemacht werden. Ein ähnlich aufgebauter Cluster tritt in $\text{K}(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{NaSn}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot \text{DMF}$ ^[81] auf.

In noch größerem Maße als bei den Chalkogenidodiplumbaten ist die Ladungsdichte im oligomeren Octaoxidohexaselenidododecaplumbatcluster gegenüber der monomeren Baueinheit reduziert. Die $[\text{APb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8]^{3-}$ -Teilstruktur liegt, abgesehen von

Wasserstoffbrückenbindungen, isoliert neben Kationenkomplexen aus Alkalimetallionen, Kronenethermolekülen und Ammoniakmolekülen vor.

Im Gegensatz zu den Plumbatammoniakaten fanden sich bei der reduktiven Spaltung von Bi_2Ch_3 ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$) mit einer Lösung aus Alkalimetall und flüssigem Ammoniak im Rahmen dieser Arbeit keine Bismutatverbindungen, die substituierte Chalkogenidometallate, Dimere oder Oligomere von $[\text{BiCh}_3]^{3-}$ beinhalten. Den untersuchten Verbindungen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$, $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsBiSe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$, $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiTe}_3 \cdot \text{NH}_3$ und $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{KBiTe}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ist das Trichalkogenidomonobismutation gemeinsam, das darin erstmals außerhalb kompakter Festphasen auftritt.

Mit einer effektiven Gesamtladung von -3 können die $[\text{BiCh}_3]^{3-}$ -Anionen auch isoliert bezüglich starker Wechselwirkungen in Ammoniakaten vorliegen, wie es in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiTe}_3 \cdot \text{NH}_3$ der Fall ist. Die geringere Ladungsdichte des Anions im Vergleich zu den Plumbaten dient ebenfalls als Grund für das Fehlen von Produkten mit amid- oder hydroxidsubstituierten Chalkogenidobismutaten sowie Dimeren und Oligomeren.

Die Ammoniakate, in denen das Chalkogenidobismutat gemeinsam mit weichen Alkalimetallionen und 18-Krone-6-Molekülen vorkommt, zeichnen sich durch eine strukturelle Verwandtschaft aus. Diesen Bismutatverbindungen ist das Auftreten von Anionen-Kationen-Zick-Zack-Ketten (${}^\infty_1[\text{A}_3\text{BiSe}_3]^-$ mit $\text{A} = \text{K}, \text{Cs}$ und ${}^\infty_1[\text{K}_2\text{BiTe}_3]^-$) gemeinsam, die sich nicht nur in ihrem Verknüpfungsmuster ähneln, sondern auch eine ähnliche Koordinationsumgebung mit Kronenethermolekülen aufweisen. Als Unterschiede zwischen diesen Ammoniakaten lassen sich, abgesehen von den Alkalimetallionen, die Konformation einzelner Kronenethermoleküle, die Anzahl der enthaltenen Ammoniakmoleküle, sowie im Falle des Telluridoplumbats ein von der Kette „weggerücktes“, als $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplex vorliegendes Kation anführen. Als Resultat daraus ist in einigen Verbindungen ein Abstieg von $C 2/m$ in die Raumgruppe $P 2_1/c$ erforderlich.

Weiter kann mit der Kenntnis, dass auch die Ammoniakate $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbPbTe}_2\text{OH} \cdot 3.5\text{NH}_3$ und $\text{Rb}(18\text{-Krone-6})[\text{Rb}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{RbSbTe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$, die ebenfalls annähernd trigonal pyramidal gebaute Anionen, drei Alkalimetallgegenionen, Kronenether- und Ammoniakmoleküle, bzw. Dihydrogenamidionen beinhalten, entsprechende Struktur motive zeigen, ein Trend für einen derartigen Aufbau dieser „Packungsteilchen“ festgestellt werden.

Wie aus der Literatur bekannt, wurden neben Chalkogenidometallatammoniakaten aus Reaktionslösungen ^[82, 83, 84, 85, 86], die deren Synthese zum Ziel hatten, regelmäßig Verbindungen mit enthaltenen Chalkogeniden isoliert.

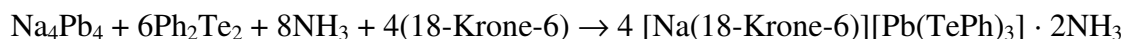
So führten die Ansätze aus PbTe, K bzw. Rb und 18-Krone-6 in flüssigem Ammoniak neben Ammoniakaten mit $[\text{Pb}_2\text{Te}_3]^{2-}$ -Anionen zu den Produkten $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$ und $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ mit $[\text{Te}_2]^{2-}$ -Anionen.

In Falle von $\text{K}_6(\text{PbSe}_3)\text{Se} \cdot 5\text{NH}_3$ ^[18] und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$ kristallisierten Chalkogenide gemeinsam mit Chalkogenidometallaten aus.

Als Polyselenide konnten $[\text{Se}_2]^{2-}$ - und $[\text{Se}_3]^{2-}$ -Ionen in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_2$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_3$ untersucht werden, die darin bezüglich starker Wechselwirkungen isoliert vorliegen, jedoch über zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen an Lithiumtetraamminkomplexen gebunden sind. Als Polytelluride wurden $[\text{Te}_2]^{2-}$ -Ionen beobachtet.

Neben der reduktiven Spaltung des Chalkogen-Metall-Netzwerks binärer Phasen gelang es, als weiteren Zugang zu den Chalkogenidometallaten, durch Reduktion von Ph_2Te_2 mit einer Lösung von Na_4Pb_4 und Ammoniak ein phenyliertes Telluridomonoplumbat in $\text{Na}(18\text{-Krone-6})[\text{Pb}(\text{TePh})_3] \cdot 2\text{NH}_3$ zu charakterisieren.

Für die Bildung dieses Ammoniakats kann folgende Reaktionsgleichung angegeben werden:



Als typisches Nebenprodukt solcher Reaktionen wurde ein TePh^- in $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]\text{TePh} \cdot 2\text{NH}_3$ erhalten, das bei der Reaktion von Diphenylditellurid mit einer Lösung aus Kaliumplumbid in flüssigem Ammoniak auskristallisiert.

Das Tris(phenyltellurido)monoplumbatanion in $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{Pb}(\text{TePh})_3] \cdot 2\text{NH}_3$ liegt in der Verbindung isoliert vor und erweitert die Reihe der bekannten, analogen Phenylsulfido-^[70] und –selenidomonoplumbate ^[70, 71]. Als organofunktionalisiertes Telluridoplumbat nimmt es unter den in dieser Arbeit vorgestellten Metallaten eine besondere Stellung ein, da Verbindungen mit ähnlichen Anionen der leichteren Tetrele bereits als potentielle Prekursoren für thermoelektrische Materialien untersucht werden ^[46].

Über die Reduktionstechniken hinaus sind Solvate mit Chalkogenidometallaten vor allem der leichteren Tetrele und Pnikogene im Vergleich zu Blei und Bismut durch Solvolyse ternärer Phasen in flüssigem Ammoniak zugänglich. Das auf diesem Weg erhaltene

$[\text{Na}_4\text{SnSe}_4] \cdot 8\text{NH}_3$ zeigt beim Vergleich mit der ternären Phase Na_4SnSe_4 ^[74] den Einfluss von eingebauten Ammoniakmolekülen in die Struktur. So verringert sich die Dimensionalität des Kationen-Anionen-Netzwerks der ternären Phase vom $^3[\text{Na}_4\text{SnSe}_4]$ -Raumnetz auf $^1[\text{Na}_4\text{SnSe}_4]$ -Ketten im Ammoniakat, die über Ion-Dipol-Wechselwirkungen in eine weitere Raumrichtung zu $^2[\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3]$ -Schichten verknüpft sind.

Die Solvolyse ternärer Phasen mit Chalkogenidometallaten bietet einen wichtigen Anknüpfungspunkt an diese Arbeit. Vor allem in Bezug auf ternäre Alkalimetallchalkogenidobismutatphasen, in denen in einigen Fällen gerichtete Bi–Ch-Bindungen erkennbar sind ^[11, 12 13], könnte dies zu interessanten Ergebnissen führen.

Abgesehen davon sollte auch versucht werden, die nun bekannten Chalkogenidoplumbate und -bismutate (Ch = Se, Te) auf ihr Verhalten gegenüber Übergangsmetallkomplexen zu prüfen, da hier aus Erfahrungen der leichteren Tetrelate die Vermutung erlaubt ist, dass sich neuartige Struktur motive zeigen könnten ^[127].

Bezüglich der Reduktion von organylierten Dichalkogeniden mit gelösten APb-Phasen stehen mit der Vielzahl an bekannten organischen Perchalkogeniden zahlreiche Ansatzmöglichkeiten zu Verfügung.

Im zweiten Teil dieser Arbeit, der sich mit der Solvolyse binärer Alkalimetallplumbidphasen in flüssigem Ammoniak beschäftigte, konnten mit der röntgenographischen Charakterisierung der Verbindungen $\text{K}_5\text{Pb}_9(\text{OH}) \cdot 11\text{NH}_3$, $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{Pb}_9 \cdot 5\text{NH}_3$ und $\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 8\text{NH}_3$ den durch direkte Reduktion dargestellten Ammoniakaten $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Pb}_9 \cdot \text{NH}_3$ ^[24] und $\text{Cs}_8[\text{Pb}_9]_2\text{CsNH}_2 \cdot 9\text{NH}_3$ ^[25] weitere mit enthaltenen Nonaplumbidkäfigen hinzugefügt werden. Die untersuchten $[\text{Pb}_9]^{4-}$ -Anionen fügen sich mit ihren Pb–Pb-Bindungslängen, sowie mit den Parametern h/e , d_1/d_1 und α nahtlos in die Reihe bekannter Nonaplumbide ^[24, 25, 107, 108, 109, 110, 113, 115, 116, 117] ein und sind gemäß den Wade-Regeln für vierfach negativ geladene Nonatetreleide dem einfach überkappten quadratischen Prisma ähnlicher als dem dreifach überkappten Antiprisma. Ein direkter Strukturvergleich mit den eingesetzten Festphasen führte bei allen drei Ammoniakaten zu dem Ergebnis, dass zumeist die in den Ammoniakaten an das Anion koordinierenden Kationen ähnlich um den Plumbidkäfig in der binären Phase positioniert sind, es aber erwartungsgemäß durch Einbau von zusätzlichen Molekülen wie Ammoniak oder 18-Krone-6 zum Aufbruch zahlreicher Kontakte kommt.

Die Solvolyse binärer Alkalimetalltetraplumbidphasen führte mit der Darstellung der Ammoniakate $\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ erstmals dazu, die bekannten hochgeladenen Tetratetreleidanionen auch in Solvaten beobachten zu können. Die

Verbindungen kristallisieren isostrukturell zu $\text{Rb}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ ^[24] und $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ ^[119] bzw. zu $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ ^[119]. Die Strukturvergleiche der Ammoniakate mit den eingesetzten Eduktphasen zeigten auch in diesen Beispielen eine hohe Verwandtschaft bezüglich der Anionenkoordinationen, wobei die Ähnlichkeit im hydroxidfreien Ammoniakat deutlich ausgeprägter ist.

Als nächster Schritt sollten die Käfigplumbide, die durch Solvolyse gezielt in Ammoniak vorgelegt werden können, auf ihr Verhalten gegenüber Übergangsmetallkomplexen hin untersucht werden, wie dies am Arbeitskreis im Bezug auf Nonasilicidkäfige bereits ausgiebig betrieben wird.

5 Anhang

5.1 Pulverdiffraktogramme

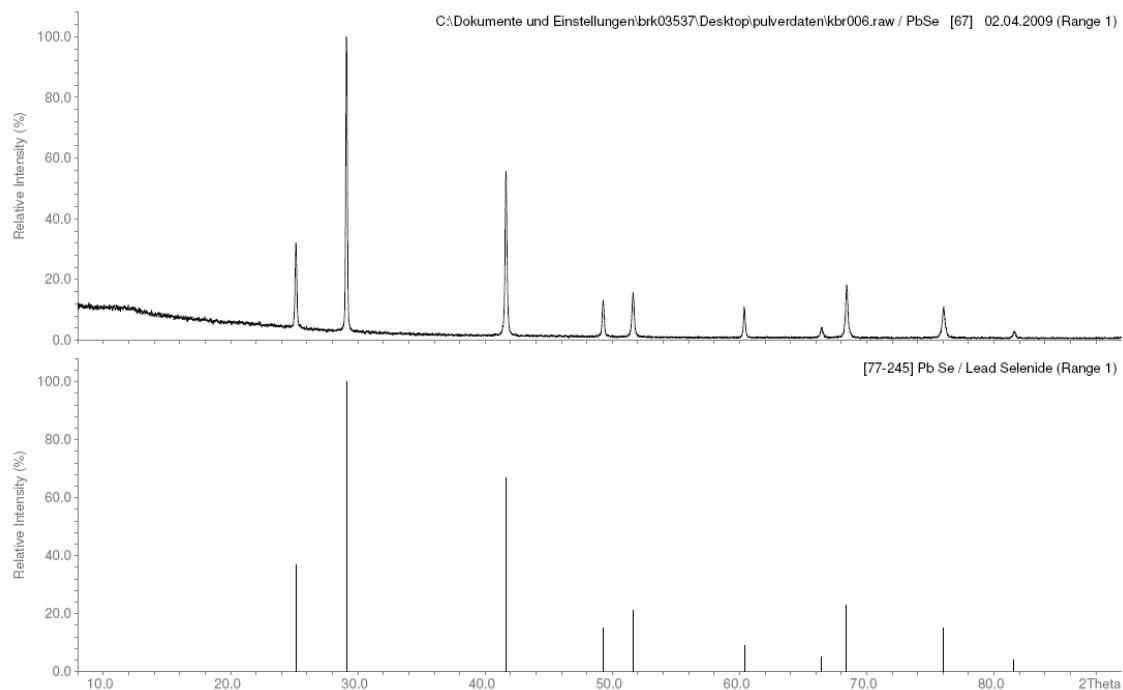


Abb. 103: Pulverdiffraktogramm von PbSe (oben) im Vergleich mit berechnetem aus Literaturdaten ^[41] (unten);

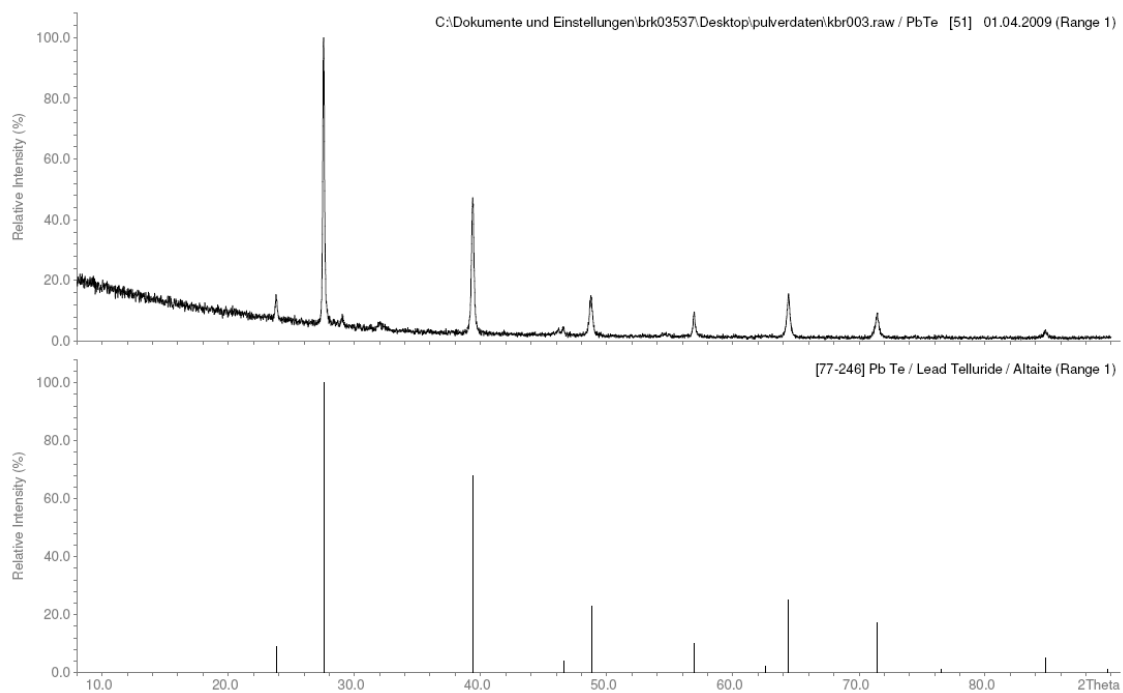


Abb. 104: Pulverdiffraktogramm von PbTe (oben) im Vergleich mit berechnetem aus Literaturdaten ^[42] (unten);

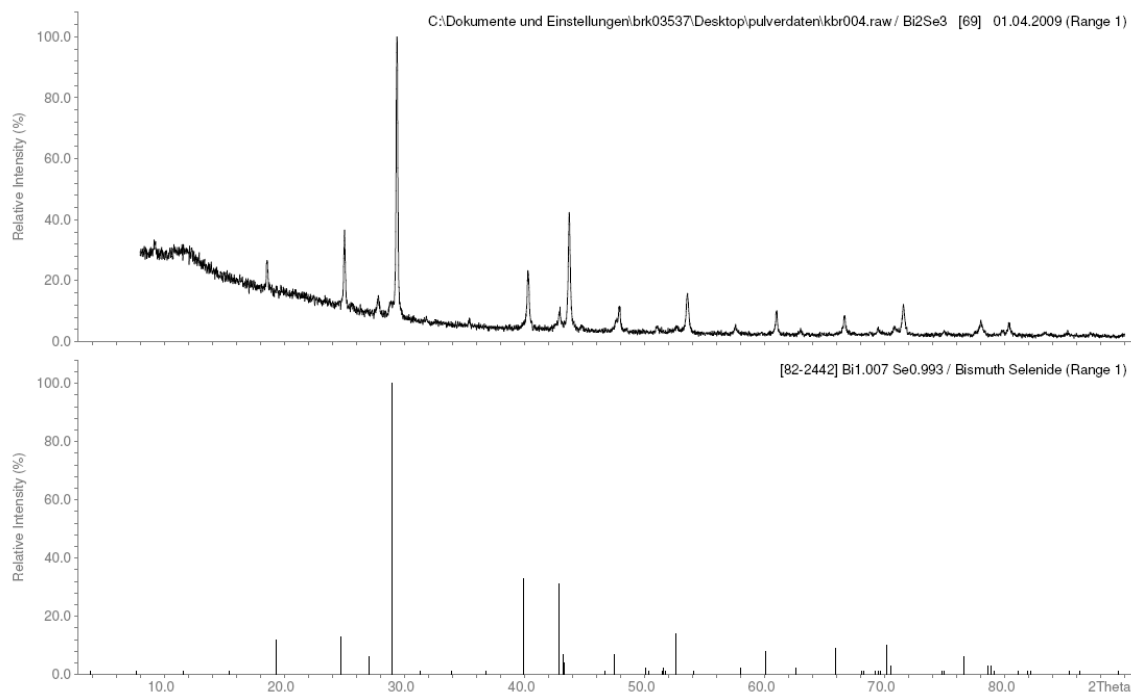


Abb. 105: Pulverdiffraktogramm von Bi_2Se_3 (oben) im Vergleich mit berechnetem aus Literaturdaten^[42] (unten);

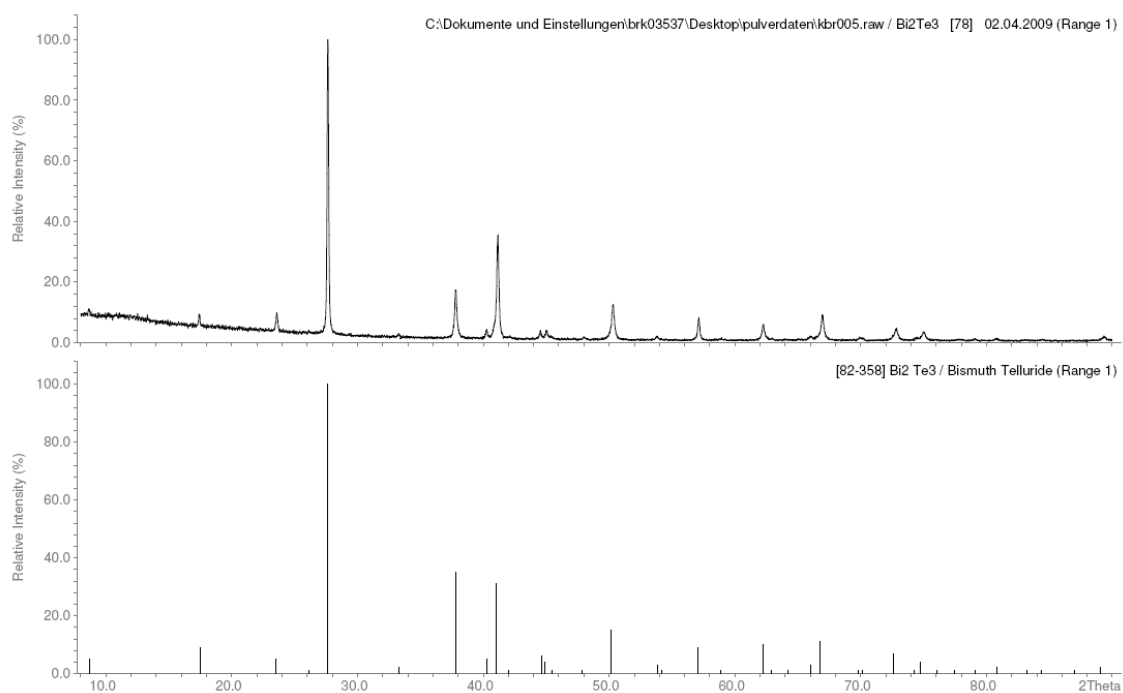


Abb. 106: Pulverdiffraktogramm von Bi_2Te_3 (oben) im Vergleich mit berechnetem aus Literaturdaten^[44] (unten);

5.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter

5.2.1 $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	−2483(1)	−1245(1)	7307(1)	22(1)
Se(1)	−1322(1)	−821(1)	5609(1)	27(1)
Se(2)	−3840(1)	−733(1)	8719(1)	26(1)
Se(3)	−5164(1)	−1807(1)	6084(1)	29(1)
Se(4)	516(1)	−1637(1)	9063(1)	30(1)
N(1)	−2077(8)	−182(2)	2232(5)	37(1)
N(2)	3248(9)	−361(2)	4792(5)	41(1)
N(3)	−8207(10)	−424(2)	687(6)	44(1)
N(4)	−1262(9)	−2042(2)	4338(5)	40(1)
N(5)	1688(8)	−2308(2)	2223(5)	37(1)
N(6)	768(9)	−1208(2)	2947(5)	36(1)
N(7)	−4268(9)	−2881(2)	4982(5)	37(1)
N(8)	−4569(9)	−1328(2)	2188(5)	44(1)
Na(1)	2506(3)	−1232(1)	7319(2)	31(1)
Na(2)	−1518(4)	−45(1)	7349(2)	38(1)
Na(3)	−1437(4)	−2573(1)	2532(3)	44(1)
Na(4)	−2118(4)	−1453(1)	929(2)	36(1)

Tab. 50: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1)	22(1)	22(1)	24(1)	0(1)	8(1)	1(1)
Se(1)	29(1)	26(1)	26(1)	3(1)	12(1)	1(1)
Se(2)	27(1)	25(1)	27(1)	−3(1)	10(1)	1(1)
Se(3)	28(1)	26(1)	33(1)	−6(1)	12(1)	−4(1)
Se(4)	27(1)	34(1)	29(1)	8(1)	10(1)	6(1)
N(1)	47(3)	32(2)	32(2)	−3(2)	12(2)	1(2)
N(2)	38(3)	40(3)	38(2)	−2(2)	5(2)	−3(2)
N(3)	54(4)	33(2)	50(3)	6(2)	25(2)	2(2)
N(4)	46(3)	36(2)	37(2)	1(2)	15(2)	4(2)
N(5)	39(3)	34(2)	37(2)	5(2)	15(2)	2(2)
N(6)	41(3)	32(2)	38(2)	1(2)	17(2)	0(2)
N(7)	39(3)	29(2)	42(2)	2(2)	14(2)	4(2)
N(8)	39(3)	50(3)	40(2)	−6(2)	10(2)	−4(2)
Na(1)	26(1)	34(1)	32(1)	0(1)	11(1)	1(1)
Na(2)	43(1)	28(1)	38(1)	0(1)	8(1)	1(1)
Na(3)	46(2)	37(1)	56(1)	−13(1)	25(1)	−10(1)
Na(4)	41(1)	35(1)	31(1)	0(1)	13(1)	−3(1)

Tab. 51: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	–2500(130)	–330(30)	1550(90)	54
H(2)	–1910(130)	–340(30)	2930(90)	54
H(3)	–2730(130)	90(30)	2260(70)	54
H(4)	4250(150)	–520(30)	4930(80)	54
H(5)	2440(140)	–540(30)	5110(80)	54
H(6)	3800(140)	–230(30)	5350(90)	54
H(7)	–9600(130)	–600(20)	70(80)	54
H(8)	–8070(130)	–260(30)	210(80)	54
H(9)	–7340(140)	–640(30)	550(80)	54
H(10)	–840(130)	–1750(30)	4220(70)	54
H(11)	–590(140)	–2100(30)	5070(90)	54
H(12)	–2150(140)	–1910(20)	4840(80)	54
H(13)	1470(130)	–2080(30)	1560(80)	54
H(14)	2460(130)	–2170(30)	3090(80)	54
H(15)	2580(130)	–2530(30)	2190(80)	54
H(16)	1660(140)	–1340(30)	3480(80)	54
H(17)	960(150)	–1040(30)	2700(90)	54
H(18)	–60(130)	–1100(20)	3540(80)	54
H(19)	–4440(130)	–2650(30)	5030(80)	54
H(20)	–3990(130)	–2900(30)	4160(80)	54
H(21)	–5300(150)	–3000(30)	4970(80)	54
H(22)	–4630(130)	–1630(20)	2890(70)	54
H(23)	–4310(130)	–1190(30)	3020(80)	54
H(24)	–5990(140)	–1380(20)	1540(80)	54

Tab. 52: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$.

5.2.2 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	5195(1)	6816(1)	8189(1)	23(1)
Se(1)	7317(1)	5440(1)	6779(1)	24(1)
Se(2)	2676(1)	9265(1)	6479(1)	23(1)
Se(3)	6805(1)	8523(1)	8707(1)	25(1)
Rb(1)	4874(1)	8452(1)	4163(1)	25(1)
Rb(2)	2318(1)	10382(2)	9023(1)	30(1)
Rb(3)	733(1)	11894(1)	3639(1)	28(1)
Li(1)	7340(20)	5850(20)	2710(17)	28(4)
N(1)	6818(12)	4217(13)	4120(9)	27(2)
N(2)	8598(12)	6712(13)	3657(10)	29(2)
N(3)	8826(12)	5174(12)	1410(9)	28(2)
N(4)	5102(12)	7351(13)	1666(9)	29(2)
N(5)	1512(13)	8663(14)	3078(11)	28(2)
N(6)	1135(14)	7664(16)	9995(12)	37(3)

Tab. 53: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	21(1)	26(1)	24(1)	−10(1)	6(1)	−11(1)
Se(1)	20(1)	27(1)	27(1)	−12(1)	5(1)	−9(1)
Se(2)	19(1)	27(1)	25(1)	−11(1)	4(1)	−9(1)
Se(3)	25(1)	28(1)	24(1)	−10(1)	4(1)	−12(1)
Rb(1)	20(1)	31(1)	25(1)	−11(1)	5(1)	−10(1)
Rb(2)	33(1)	36(1)	27(1)	−15(1)	6(1)	−15(1)
Rb(3)	23(1)	31(1)	29(1)	−10(1)	3(1)	−13(1)
Li(1)	25(9)	27(11)	20(9)	2(8)	−10(7)	−3(8)
N(1)	24(4)	31(6)	28(5)	−12(4)	3(4)	−13(4)
N(2)	24(5)	33(6)	32(5)	−10(4)	6(4)	−14(4)
N(3)	28(5)	19(5)	29(5)	−4(4)	−6(4)	−4(4)
N(4)	25(5)	37(6)	23(5)	−13(4)	7(4)	−7(4)
N(5)	21(4)	27(6)	40(6)	−19(5)	4(4)	−6(5)
N(6)	35(6)	36(7)	50(8)	−24(6)	19(5)	−17(5),

Tab. 54: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	6959	4349	4838	40
H(1B)	7515	3262	4167	40
H(1C)	5743	4308	3988	40
H(2A)	8550	6287	4480	44
H(2B)	8099	7756	3402	44
H(2C)	9683	6462	3492	44
H(3A)	9919	4897	1664	42
H(3B)	8551	5975	674	42
H(3C)	8655	4357	1326	42
H(4A)	4296	6943	1910	44
H(4B)	5219	7498	858	44
H(4C)	4808	8272	1770	44
H(6)	1700(200)	8050(150)	2970(150)	44
H(5)	580(180)	9450(170)	3280(130)	44
H(1)	110(160)	7670(190)	9730(130)	44
H(2)	1340(170)	7000(200)	10690(130)	44
H(3)	1640(190)	7800(200)	9540(140)	44
H(4)	1530(180)	9670(160)	2140(130)	44

Tab. 55: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$.

5.2.3 $\text{Cs}_4\text{PbTe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	6667	3333	7150(1)	15(1)
Cs(1)	6667	3333	4537(1)	26(1)
Te(1)	5162(1)	637(1)	6393(1)	17(1)
Cs(2)	5134(1)	4385(1)	8986(1)	20(1)
N(1)	6667	3333	2543(12)	43(4)
N(2)	6667	3333	10222(10)	23(3)
N(3)	3509(9)	1978(9)	10586(6)	28(2)
N(4)	3259(9)	1412(9)	8214(7)	29(2)

Tab. 56: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}_4\text{PbTe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	16(1)	16(1)	13(1)	0	0	8(1)
Cs(1)	30(1)	30(1)	18(1)	0	0	15(1)
Te(1)	17(1)	17(1)	18(1)	-2(1)	-1(1)	9(1)
Cs(2)	22(1)	19(1)	22(1)	0(1)	4(1)	12(1)
N(1)	51(7)	51(7)	27(8)	0	0	25(3)
N(2)	17(4)	17(4)	35(7)	0	0	9(2)
N(3)	21(4)	28(4)	37(4)	6(4)	-2(3)	15(4)
N(4)	18(4)	23(4)	45(5)	5(4)	-3(4)	9(4)

Tab. 57: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}_4\text{PbTe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(7)	2500(90)	1520(150)	8150(100)	35
H(1)	6770(160)	4140(100)	2280(90)	35
H(4)	2650(80)	1300(110)	10790(90)	35
H(5)	2860(120)	2250(150)	10460(90)	35
H(8)	2550(110)	640(90)	8490(80)	35
H(6)	3840(120)	1120(150)	8000(90)	35
H(3)	3470(160)	2040(150)	11200(30)	35
H(2)	6880(180)	3940(100)	10700(50)	35

Tab. 58: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}_4\text{PbTe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$.

5.2.4 $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{Pb}(\text{TePh})_3] \cdot 2\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	2347(1)	3968(1)	1528(1)	28(1)
Te(1)	1465(1)	6256(1)	1698(1)	34(1)
C(1)	-295(2)	6147(4)	1724(2)	29(1)
C(2)	403(2)	5478(3)	1889(2)	26(1)
C(3)	388(2)	4326(4)	2199(2)	30(1)
C(4)	310(2)	8863(4)	2659(2)	30(1)

C(5)	995(2)	9544(4)	2811(2)	32(1)
C(6)	−986(2)	5697(4)	1884(2)	31(1)
Te(2)	2953(1)	3444(1)	2841(1)	34(1)
C(7)	3340(2)	5393(4)	340(2)	27(1)
C(8)	3924(2)	5068(5)	7(2)	39(1)
C(9)	2587(2)	5561(4)	18(2)	30(1)
C(10)	3765(3)	10091(5)	4368(2)	42(1)
C(11)	3013(3)	9939(4)	4049(2)	38(1)
C(12)	2425(2)	9619(4)	4376(2)	35(1)
Te(3)	3607(1)	5670(1)	1319(1)	34(1)
C(13)	2962(3)	−470(4)	2172(2)	39(1)
C(14)	2737(2)	733(4)	2319(2)	32(1)
C(15)	3293(2)	1600(4)	2605(2)	28(1)
C(16)	4068(2)	1227(4)	2733(2)	35(1)
C(17)	4288(3)	13(5)	2582(2)	43(1)
C(18)	3731(3)	−830(4)	2302(2)	42(1)
Na(2)	5000	5000	5000	59(1)
C(19)	3669(3)	1399(5)	906(2)	45(1)
C(20)	3253(3)	4770(5)	5672(2)	45(1)
C(21)	3044(2)	6183(4)	4832(2)	38(1)
C(22)	3224(2)	6384(4)	4186(2)	39(1)
C(23)	4238(3)	6863(5)	3646(2)	43(1)
C(24)	4924(3)	2219(4)	1260(2)	44(1)
Na(1)	0	10000	0	61(1)
C(25)	−1140(3)	7201(4)	114(2)	40(1)
C(26)	445(3)	3340(4)	103(2)	40(1)
C(27)	−534(2)	2872(4)	697(2)	37(1)
C(28)	774(3)	6910(4)	3875(2)	39(1)
C(29)	1230(2)	4833(4)	3830(2)	38(1)
C(30)	−1523(2)	8731(4)	779(2)	38(1)
O(1)	1009(2)	5796(3)	4218(1)	33(1)
O(2)	−907(2)	8254(3)	501(1)	32(1)
O(3)	150(2)	2428(3)	484(1)	34(1)
O(4)	4479(2)	1173(3)	984(1)	39(1)
O(5)	4032(2)	6608(3)	4232(1)	38(1)
O(6)	3391(2)	5027(3)	5059(1)	35(1)
N(1)	950(3)	9636(6)	917(3)	55(1)
N(2)	4789(3)	3282(5)	4291(2)	66(1)

Tab. 59: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{Pb}(\text{TePh})_3] \cdot 2\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	31(1)	28(1)	26(1)	−3(1)	5(1)	3(1)
Te(1)	28(1)	25(1)	51(1)	2(1)	11(1)	2(1)
C(1)	31(2)	24(2)	29(2)	0(2)	1(1)	2(1)
C(2)	26(2)	24(2)	27(2)	−3(1)	4(1)	−2(1)
C(3)	31(2)	30(2)	26(2)	0(2)	1(1)	4(1)
C(4)	37(2)	27(2)	27(2)	−3(2)	7(1)	2(2)

C(5)	30(2)	35(2)	31(2)	4(2)	8(1)	4(2)
C(6)	24(2)	32(2)	34(2)	−4(2)	2(1)	4(1)
Te(2)	43(1)	34(1)	25(1)	−3(1)	7(1)	4(1)
C(7)	31(2)	27(2)	24(2)	1(1)	6(1)	−1(1)
C(8)	31(2)	51(3)	34(2)	3(2)	8(2)	6(2)
C(9)	30(2)	31(2)	30(2)	0(2)	9(1)	0(2)
C(10)	41(2)	51(3)	38(2)	−2(2)	18(2)	−7(2)
C(11)	51(2)	35(2)	28(2)	3(2)	8(2)	1(2)
C(12)	35(2)	35(2)	33(2)	2(2)	0(2)	2(2)
Te(3)	28(1)	45(1)	27(1)	−3(1)	4(1)	−3(1)
C(13)	54(2)	34(2)	28(2)	1(2)	4(2)	−12(2)
C(14)	33(2)	38(2)	24(2)	4(2)	6(1)	−7(2)
C(15)	36(2)	29(2)	19(2)	2(1)	5(1)	−1(2)
C(16)	35(2)	37(2)	31(2)	−3(2)	−2(2)	−1(2)
C(17)	42(2)	45(3)	38(2)	−3(2)	−3(2)	13(2)
C(18)	63(3)	30(2)	31(2)	−1(2)	3(2)	4(2)
Na(2)	60(2)	52(2)	65(2)	−30(2)	12(1)	−4(1)
C(19)	47(2)	53(3)	38(2)	−2(2)	17(2)	12(2)
C(20)	36(2)	62(3)	41(2)	−9(2)	18(2)	−3(2)
C(21)	31(2)	35(2)	49(2)	−12(2)	9(2)	0(2)
C(22)	33(2)	34(2)	48(2)	−1(2)	0(2)	3(2)
C(23)	52(3)	38(2)	39(2)	6(2)	7(2)	6(2)
C(24)	61(3)	31(2)	44(2)	−8(2)	19(2)	0(2)
Na(1)	71(2)	52(2)	46(2)	0(1)	−25(1)	11(1)
C(25)	44(2)	31(2)	44(2)	−3(2)	8(2)	−10(2)
C(26)	55(3)	22(2)	40(2)	−2(2)	3(2)	−2(2)
C(27)	40(2)	30(2)	41(2)	−10(2)	2(2)	7(2)
C(28)	41(2)	40(2)	36(2)	12(2)	5(2)	−5(2)
C(29)	41(2)	43(2)	30(2)	−5(2)	10(2)	−6(2)
C(30)	32(2)	40(2)	41(2)	9(2)	9(2)	1(2)
O(1)	37(1)	34(2)	27(1)	3(1)	4(1)	−1(1)
O(2)	34(1)	27(1)	33(1)	−2(1)	6(1)	−3(1)
O(3)	39(1)	26(1)	36(1)	−1(1)	4(1)	4(1)
O(4)	41(2)	35(2)	41(2)	−3(1)	14(1)	5(1)
O(5)	39(2)	38(2)	36(2)	4(1)	4(1)	−1(1)
O(6)	35(1)	37(2)	35(1)	−6(1)	11(1)	0(1)
N(1)	44(2)	55(3)	62(3)	15(2)	−8(2)	1(2)
N(2)	62(3)	56(3)	73(3)	−31(3)	−7(2)	6(2)

Tab. 60: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{Pb}(\text{TePh})_3] \cdot 2\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	–297	6915	1502	34
H(3)	854	3860	2314	35
H(4)	316	8073	2456	36
H(5)	1465	9228	2709	38
H(6)	–1449	6176	1785	37
H(8)	4439	4954	221	46
H(9)	2183	5799	235	36
H(10)	4172	10303	4149	50
H(11)	2902	10054	3613	46
H(12)	1909	9522	4162	42
H(13)	2583	–1049	1979	47
H(14)	2207	969	2227	38
H(16)	4451	1802	2923	42
H(17)	4817	–232	2672	51
H(18)	3879	–1654	2200	50
H(19A)	3526	2094	608	54
H(19B)	3523	1644	1307	54
H(20A)	2690	4666	5668	54
H(20B)	3438	5483	5948	54
H(21A)	3257	6885	5106	46
H(21B)	2476	6149	4819	46
H(22A)	3073	5631	3928	47
H(22B)	2927	7113	3989	47
H(23A)	3917	7560	3441	52
H(23B)	4147	6110	3378	52
H(24A)	4771	2431	1663	53
H(24B)	4831	2964	986	53
H(25A)	–1527	7465	–247	48
H(25B)	–1381	6558	348	48
H(26A)	590	4118	343	47
H(26B)	43	3553	–257	47
H(27A)	–956	3007	341	45
H(27B)	–425	3683	917	45
H(28A)	335	6719	3539	47
H(28B)	1208	7237	3684	47
H(29A)	1639	5149	3609	45
H(29B)	778	4581	3519	45
H(30A)	–1710	8073	1038	45
H(30B)	–1960	8989	455	45
H(2A)	5094	2623	4444	99
H(2B)	4910	3522	3920	99
H(2C)	4282	3046	4239	99
H(1)	770(90)	9380(150)	1220(70)	210(70)
H(2)	1190(70)	9140(110)	920(50)	130(40)
H(3)	1120(70)	10340(120)	1130(50)	140(40)

Tab. 61: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{Pb}(\text{TePh})_3] \cdot 2\text{NH}_3$.

5.2.5 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{LiPbSe}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	5830(1)	1379(1)	3620(1)	18(1)
Se(1)	7900(1)	851(1)	1429(1)	16(1)
Li(1)	8650(30)	2170(20)	5800(20)	28(4)
N(1)	7090(13)	3436(10)	4463(9)	25(2)
N(2)	7348(14)	266(11)	5439(11)	29(2)
N(3)	10696(12)	1602(12)	4526(10)	29(2)
N(4)	8777(13)	3118(11)	7875(10)	25(2)
Li(2)	7300(20)	5810(20)	1186(17)	14(3)
N(5)	6342(14)	7293(11)	2645(11)	30(2)
N(6)	9453(11)	4747(10)	1732(10)	20(2)
N(7)	5532(13)	4339(11)	785(11)	28(2)
N(8)	7887(13)	7033(12)	-641(11)	29(2)

Tab. 62: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{LiPbSe}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	16(1)	23(1)	17(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
Se(1)	18(1)	17(1)	14(1)	-2(1)	0(1)	-2(1)
Li(1)	30(10)	34(11)	20(8)	2(7)	-2(7)	7(9)
N(1)	42(6)	17(4)	15(4)	3(3)	12(4)	11(4)
N(2)	43(6)	22(4)	24(4)	4(4)	11(4)	4(4)
N(3)	32(5)	31(7)	24(4)	-2(4)	-3(3)	0(4)
N(4)	33(5)	27(5)	16(4)	2(3)	-7(4)	2(4)
N(5)	37(6)	28(5)	25(5)	-2(4)	1(4)	-4(4)
N(6)	17(4)	21(4)	22(4)	3(3)	-9(3)	4(3)
N(7)	26(5)	26(5)	32(5)	5(4)	-2(4)	-3(4)
N(8)	33(5)	24(5)	32(5)	5(4)	13(4)	5(4)

Tab. 63: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{LiPbSe}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	7624	3939	3744	30
H(1B)	6416	4035	4982	30
H(2A)	6744	-21	6230	35
H(2B)	7980	-482	5104	35
H(3A)	10375	1479	3573	44
H(3B)	11135	764	4876	44
H(3C)	11456	2317	4584	44
H(4A)	9809	3438	8055	38
H(4B)	8505	2454	8566	38
H(4C)	8071	3875	7911	38
H(5A)	6786	8177	2479	45
H(5B)	6579	7013	3583	45
H(5C)	5242	7341	2514	45
H(6A)	9784	5012	2652	30

H(6B)	10234	4987	1077	30
H(6C)	9284	3776	1707	30
H(7A)	4998	4146	1631	42
H(7B)	5985	3512	438	42
H(7C)	4815	4697	104	42
H(8A)	7785	7988	−423	44
H(8B)	7201	6805	−1401	44
H(8C)	8933	6845	−899	44

Tab. 64: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{LiPbSe}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

5.2.6 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	7203(1)	7014(1)	1892(1)	18(1)
Te(1)	5697(1)	6252(1)	3192(1)	18(1)
Te(2)	8771(1)	9914(1)	2674(1)	20(1)
N(1)	5020(6)	7868(7)	1045(3)	24(1)
Li(1)	5225(9)	7559(10)	−243(5)	24(2)
N(2)	6456(7)	5768(6)	−639(4)	33(1)
N(3)	6728(6)	9297(6)	−129(4)	29(1)
N(4)	6915(6)	2849(6)	1286(3)	29(1)
Li(2)	11011(10)	5962(11)	4000(6)	30(2)
N(5)	11246(6)	5967(7)	2709(4)	33(1)
N(6)	9438(6)	4252(6)	3790(4)	25(1)
N(7)	3185(6)	5984(7)	4870(4)	24(1)
N(8)	9992(6)	7819(6)	4525(3)	25(1)
Li(3)	4307(10)	11045(9)	3540(6)	25(2)
N(9)	7229(6)	7783(6)	5876(3)	26(1)
N(10)	6201(6)	10313(6)	4366(4)	26(1)
N(11)	5154(6)	12080(6)	2730(4)	29(1)
N(12)	12977(6)	9268(6)	2647(4)	33(1)
N(13)	11258(9)	11886(11)	1585(6)	76(3)
N(14)	10381(8)	7177(11)	366(5)	89(3)

Tab. 65: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	18(1)	19(1)	18(1)	5(1)	6(1)	3(1)
Te(1)	18(1)	18(1)	17(1)	6(1)	4(1)	1(1)
Te(2)	17(1)	22(1)	22(1)	8(1)	4(1)	−1(1)
N(1)	28(3)	23(3)	19(2)	4(2)	7(2)	−2(2)
Li(1)	22(5)	32(5)	9(4)	6(3)	−8(3)	6(4)
N(2)	35(4)	25(3)	35(3)	1(2)	11(3)	6(3)
N(3)	32(3)	25(3)	30(3)	9(2)	9(2)	5(2)
N(4)	36(3)	31(3)	21(3)	10(2)	10(2)	−1(2)
Li(2)	25(5)	37(6)	31(5)	12(4)	12(4)	6(4)
N(5)	24(3)	42(4)	33(3)	13(3)	8(2)	2(3)

N(6)	21(3)	28(3)	24(3)	7(2)	3(2)	8(2)
N(7)	20(3)	20(3)	29(3)	11(3)	0(2)	5(2)
N(8)	21(3)	27(3)	24(3)	1(2)	7(2)	4(2)
Li(3)	30(5)	16(5)	26(4)	2(4)	10(4)	−6(4)
N(9)	26(3)	23(3)	29(3)	6(2)	6(2)	8(2)
N(10)	24(3)	22(3)	29(3)	6(2)	4(2)	3(2)
N(11)	33(3)	26(3)	29(3)	8(2)	10(2)	−1(2)
N(12)	30(3)	25(3)	42(3)	−1(2)	14(3)	0(2)
N(13)	52(5)	114(8)	68(5)	51(5)	7(4)	7(5)
N(14)	57(4)	153(9)	45(4)	33(5)	−11(3)	−18(5)

Tab. 66: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	10220(60)	8370(60)	5170(40)	18(13)
H(3)	6950(60)	7560(60)	5210(40)	23(14)
H(4)	6350(50)	10130(60)	−210(30)	6(12)
H(5)	7400(70)	9510(70)	570(50)	51(19)
H(6)	3380(60)	5370(60)	5160(40)	13(14)
H(7)	7340(80)	9230(80)	−460(50)	60(20)
H(8)	4580(70)	11830(60)	2170(40)	25(16)
H(9)	7420(80)	5970(80)	−490(40)	40(20)
H(10)	3390(80)	6740(90)	5210(50)	50(20)
H(11)	9500(80)	4000(80)	4370(50)	60(20)
H(12)	4450(70)	7490(70)	1210(40)	30(18)
H(13)	6720(90)	10690(90)	5000(60)	70(20)
H(14)	5380(70)	13270(80)	2940(40)	44(17)
H(15)	8630(60)	4480(60)	3620(40)	8(15)
H(16)	9020(70)	7600(60)	4360(40)	24(16)
H(18)	7500(60)	7080(70)	6060(40)	18(16)
H(19)	6170(70)	5330(80)	−1300(50)	51(19)
H(20)	3850(110)	5800(110)	4500(70)	110(40)
H(21)	9370(60)	3480(70)	3380(40)	23(16)
H(22)	7030(110)	10260(100)	4180(60)	90(30)
H(23)	12760(80)	9190(80)	1990(60)	60(20)
H(24)	5960(150)	9420(170)	4440(100)	170(50)
H(25)	10670(70)	5270(70)	2230(40)	31(17)
H(26)	6260(70)	5050(80)	−430(50)	40(20)
H(27)	7630(80)	3210(80)	1110(50)	50(20)
H(28)	6950(70)	3680(80)	1840(50)	45(18)
H(29)	5190(70)	8620(80)	1290(40)	30(20)
H(31)	10170(80)	8360(90)	4130(50)	60(20)
H(32)	12260(80)	5860(70)	2680(40)	37(17)
H(33)	10760(70)	6710(70)	2490(40)	31(17)
H(36)	7270(90)	2330(100)	1630(60)	70(30)
H(37)	8290(100)	8420(100)	5990(60)	90(30)
H(2)	10900(130)	12670(130)	1920(80)	104
H(35)	12080(130)	12120(130)	1920(80)	104
H(34)	10730(120)	12510(120)	1280(70)	104

H(38)	12330(120)	9150(130)	2680(80)	104
H(30)	13450(120)	8560(120)	2710(70)	104
H(17)	5990(120)	11730(120)	2770(70)	104

Tab. 67: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$.

5.2.7 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	9649(1)	3480(1)	7990(1)	20(1)
Te(1)	10033(1)	802(1)	7156(1)	21(1)
Te(2)	6736(1)	4334(1)	7181(1)	21(1)
N(1)	8719(10)	2247(10)	9087(6)	26(2)
Li(1)	10470(20)	2460(20)	10154(13)	31(4)
N(2)	11861(11)	4429(11)	10289(6)	31(2)
N(3)	11799(10)	947(10)	9790(6)	28(2)
N(4)	9806(11)	2465(11)	11366(6)	32(2)
Li(2)	4974(19)	-570(20)	7306(13)	29(4)
N(5)	3033(11)	-2060(11)	6978(7)	35(2)
N(6)	6707(10)	-1631(11)	7909(6)	32(2)
N(7)	5782(10)	471(10)	6294(6)	29(2)
N(8)	4398(10)	1067(10)	8034(6)	30(2)
Li(3)	7390(20)	7460(20)	4968(12)	30(4)
N(9)	7921(10)	9559(10)	4729(6)	29(2)
N(10)	8985(10)	7081(10)	6079(6)	26(2)
N(11)	5407(10)	6924(11)	5334(6)	32(2)
N(12)	7425(10)	6267(11)	3851(6)	31(2)
N(13)	5549(13)	1947(14)	10359(8)	49(3)
N(14)	4101(15)	4780(20)	8791(11)	88(6)
N(15)	8589(11)	3439(11)	5185(6)	33(2)

Tab. 68: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	20(1)	21(1)	20(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
Te(1)	22(1)	22(1)	19(1)	1(1)	6(1)	4(1)
Te(2)	23(1)	22(1)	19(1)	3(1)	4(1)	4(1)
N(1)	29(5)	30(5)	19(4)	0(4)	4(4)	7(4)
Li(1)	32(10)	26(10)	32(10)	2(8)	0(8)	7(8)
N(2)	31(5)	36(5)	26(5)	-8(4)	6(4)	5(4)
N(3)	32(5)	26(5)	24(5)	-3(4)	1(4)	7(4)
N(4)	39(5)	33(5)	24(5)	5(4)	5(4)	13(5)
Li(2)	22(8)	25(9)	36(10)	-8(8)	-1(7)	2(8)
N(5)	29(5)	32(5)	39(6)	-3(4)	7(4)	-15(5)
N(6)	33(5)	35(5)	28(5)	1(4)	3(4)	13(4)
N(7)	26(4)	31(5)	28(5)	2(4)	3(4)	0(4)
N(8)	28(5)	32(5)	33(5)	2(4)	8(4)	6(4)
Li(3)	29(9)	30(10)	28(9)	-4(8)	2(7)	3(8)

N(9)	29(5)	34(5)	27(5)	5(4)	10(4)	6(4)
N(10)	27(4)	27(5)	24(4)	−3(4)	4(4)	1(4)
N(11)	31(5)	36(5)	31(5)	4(4)	9(4)	5(4)
N(12)	29(5)	35(5)	26(5)	−2(4)	2(4)	1(4)
N(13)	44(6)	55(8)	40(6)	−2(5)	−1(5)	−4(6)
N(14)	42(7)	127(15)	93(12)	−70(11)	35(8)	−23(9)
N(15)	36(5)	39(6)	27(5)	5(4)	7(4)	14(5)

Tab. 69: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	7928	2644	9212	31
H(1B)	8429	1309	8916	31
H(2A)	11349	5101	9995	47
H(2B)	12664	4325	10060	47
H(2C)	12163	4701	10869	47
H(3A)	11739	170	10121	42
H(3B)	12755	1344	9885	42
H(3C)	11468	685	9210	42
H(4A)	8930	2832	11297	47
H(4B)	10503	3005	11775	47
H(4C)	9698	1562	11549	47
H(5A)	2703	−2132	6382	53
H(5B)	2321	−1759	7230	53
H(5C)	3246	−2922	7181	53
H(6A)	7005	−1330	8485	48
H(6B)	7471	−1451	7634	48
H(6C)	6410	−2580	7874	48
H(7A)	6757	374	6358	44
H(7B)	5664	1408	6326	44
H(7C)	5273	83	5763	44
H(8A)	4591	871	8615	46
H(8B)	3418	1146	7846	46
H(8C)	4934	1897	7957	46
H(9A)	7079	9953	4509	43
H(9B)	8509	9621	4331	43
H(9C)	8409	10031	5240	43
H(10A)	9298	7902	6409	39
H(10B)	9765	6755	5908	39
H(10C)	8587	6422	6405	39
H(11A)	5520	6257	5749	48
H(11B)	4708	6571	4855	48
H(11C)	5120	7710	5560	48
H(12A)	6526	6212	3474	46
H(12B)	7634	5379	4003	46
H(12C)	8128	6685	3584	46

Tab. 70: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$.

5.2.8 [Rb(18-Krone-6)]₂RbPbTe₂OH · 3.5NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	6369(1)	2500	1625(1)	20(1)
Te(1)	5334(1)	4395(1)	2229(1)	21(1)
Rb(2)	3061(1)	2500	673(1)	22(1)
Rb(3)	6683(1)	2500	4237(1)	27(1)
Rb(1)	5000	5000	0	26(1)
O(1)	5056(4)	2500	253(3)	25(1)
O(2)	1664(4)	2500	1855(3)	34(1)
O(3)	1515(3)	4543(4)	949(2)	30(1)
O(4)	2300(3)	4598(3)	−521(2)	26(1)
O(5)	1985(4)	2500	−1439(3)	26(1)
O(6)	6219(5)	2500	5987(4)	37(1)
O(7)	6640(4)	4568(4)	5266(3)	46(1)
O(8)	8393(4)	4556(6)	4513(3)	66(2)
O(9)	8775(5)	2500	3737(4)	68(3)
C(1)	8258(5)	4473(5)	251(4)	35(1)
C(2)	2451(5)	3502(5)	−1683(3)	29(1)
C(3)	1172(5)	3496(6)	2063(4)	37(2)
C(4)	2053(5)	5505(5)	706(4)	34(1)
C(5)	1754(5)	4511(6)	1845(4)	37(2)
C(6)	5541(6)	3492(7)	5918(4)	49(2)
C(7)	8082(5)	5493(5)	1429(4)	31(1)
C(8)	7709(8)	5513(7)	4529(5)	70(3)
C(9)	6287(7)	4495(7)	6011(4)	57(2)
C(10)	7420(8)	5475(7)	5325(5)	64(3)
C(11)	8703(7)	4530(10)	3745(5)	82(4)
C(12)	9414(7)	3533(13)	3768(5)	107(5)
N(1)	4052(6)	2500	3515(4)	29(2)
N(2)	4279(7)	7500	1428(5)	36(2)
N(3)	164(6)	2500	−394(5)	37(2)
N(4)	9480(30)	2500	5914(16)	139(14)

Tab. 71: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Rb(18-Krone-6)]₂RbPbTe₂OH · 3.5NH₃.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	18(1)	21(1)	21(1)	0	7(1)	0
Te(1)	23(1)	20(1)	20(1)	−1(1)	7(1)	−1(1)
Rb(2)	18(1)	24(1)	24(1)	0	7(1)	0
Rb(3)	22(1)	37(1)	23(1)	0	8(1)	0
Rb(1)	28(1)	25(1)	23(1)	7(1)	6(1)	−2(1)
O(1)	22(3)	37(3)	14(2)	0	4(2)	0
O(2)	20(3)	52(4)	30(3)	0	9(2)	0
O(3)	20(2)	37(2)	32(2)	−9(2)	7(2)	−3(2)
O(4)	24(2)	25(2)	30(2)	0(2)	8(2)	3(2)
O(5)	23(3)	24(3)	32(3)	0	10(2)	0

O(6)	30(3)	45(4)	34(3)	0	9(3)	0
O(7)	62(3)	35(3)	33(2)	−10(2)	4(2)	−9(2)
O(8)	45(3)	106(5)	37(3)	20(3)	0(2)	−31(3)
O(9)	20(3)	156(9)	28(3)	0	10(3)	0
C(1)	34(3)	22(3)	51(4)	1(3)	15(3)	6(3)
C(2)	41(3)	24(3)	25(3)	6(2)	15(2)	−13(3)
C(3)	22(3)	64(5)	29(3)	−8(3)	12(2)	14(3)
C(4)	22(3)	25(3)	48(3)	−14(3)	4(3)	0(2)
C(5)	30(3)	52(4)	27(3)	−13(3)	8(2)	8(3)
C(6)	53(4)	66(5)	36(3)	−1(4)	25(3)	14(4)
C(7)	29(3)	27(3)	37(3)	10(3)	11(2)	1(3)
C(8)	73(6)	50(5)	61(5)	18(4)	−12(4)	−37(5)
C(9)	94(6)	49(5)	27(3)	−16(3)	15(3)	14(4)
C(10)	86(6)	38(4)	42(4)	−5(3)	−13(4)	−15(4)
C(11)	33(4)	158(11)	46(4)	37(6)	−2(3)	−40(5)
C(12)	25(4)	257(16)	37(4)	28(6)	8(3)	−37(7)
N(1)	30(4)	33(5)	25(4)	0	11(3)	0
N(2)	40(4)	32(4)	36(4)	0	10(3)	0
N(3)	30(4)	35(5)	41(5)	0	7(4)	0
N(4)	150(30)	110(20)	84(18)	0	−63(18)	0

Tab. 72: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbPbTe}_2\text{OH} \cdot 3.5\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8013	3746	437	42
H(1B)	9098	4541	518	42
H(2A)	2298	3506	−2313	35
H(2B)	3290	3521	−1397	35
H(3A)	1264	3500	2684	45
H(3B)	344	3519	1736	45
H(4A)	2894	5451	971	40
H(4B)	1792	6212	909	40
H(5A)	1473	5211	2040	44
H(5B)	2591	4460	2137	44
H(6A)	5176	3494	6372	59
H(6B)	4931	3509	5352	59
H(7A)	8925	5568	1646	37
H(7B)	7870	4800	1682	37
H(8A)	7002	5501	4025	84
H(8B)	8133	6218	4508	84
H(9A)	5865	5189	6065	69
H(9B)	6964	4421	6534	69
H(10A)	8121	5356	5823	77
H(10B)	7068	6201	5408	77
H(11A)	9130	5227	3705	99
H(11B)	8005	4496	3234	99
H(12A)	9704	3555	3273	128
H(12B)	10081	3545	4302	128
H(2)	3340(40)	2500	3450(60)	60(30)
H(3)	4170(50)	3030(40)	3210(30)	27(17)

H(6)	390(40)	3050(40)	−40(30)	12(13)
H(4)	4820(60)	6850(60)	1780(40)	70(20)
H(5)	3600(100)	7500	840(70)	140(60)
H(7)	490(80)	2500	−780(50)	60(40)
H(1)	5420(110)	2500	60(90)	89

Tab. 73: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbPbTe}_2\text{OH} \cdot 3.5\text{NH}_3$.

5.2.9 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$

Atom	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	0	0	3923(1)	22(1)
Pb(2)	0	0	1988(1)	18(1)
Te(4)	0	0	0	18(1)
Te(9)	1669(1)	1366(1)	3013(1)	23(1)
N(1)	2438(3)	671(3)	1060(3)	29(1)
N(2)	554(3)	2883(3)	2587(2)	29(1)
N(4)	1610(3)	2585(3)	1009(3)	32(1)
N(3)	953(4)	4290(3)	1169(3)	37(1)
Li(1)	603(6)	2895(6)	1418(5)	30(2)

Tab. 74: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	26(1)	26(1)	14(1)	0	0	13(1)
Pb(2)	18(1)	18(1)	16(1)	0	0	9(1)
Te(4)	17(1)	17(1)	18(1)	0	0	9(1)
Te(9)	18(1)	17(1)	32(1)	−1(1)	−2(1)	8(1)
N(1)	23(2)	32(2)	28(2)	0(2)	−1(2)	11(2)
N(2)	37(2)	23(2)	28(2)	0(2)	−2(2)	16(2)
N(4)	32(2)	29(2)	33(2)	−4(2)	−1(2)	14(2)
N(3)	46(3)	30(2)	34(2)	10(2)	14(2)	19(2)
Li(1)	37(4)	27(4)	27(4)	1(3)	0(3)	16(3)

Tab. 75: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(2A)	840(30)	2550(30)	2710(20)	4(9)
H(3A)	1030(50)	4500(50)	1580(40)	50(20)
H(1A)	2940(40)	1010(40)	770(40)	32(15)
H(2B)	910(50)	3550(50)	2790(40)	46(18)
H(2C)	−40(60)	2640(50)	2750(50)	60(20)
H(1B)	2090(50)	630(50)	830(40)	33(18)
H(1C)	2410(50)	1000(50)	1520(40)	47(19)
H(4A)	2010(60)	3080(60)	540(50)	70(20)
H(4B)	1880(50)	2520(50)	1410(40)	44(18)

H(3B)	1470(50)	4600(50)	840(50)	60(20)
H(4C)	1400(50)	2140(50)	720(40)	45(18)
H(3C)	210(60)	4090(70)	1020(50)	100(30)

Tab. 76: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$.

5.2.10 K(18-Krone-6)Rb(18-Krone-6) $\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 5\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	3615(1)	3384(1)	3471(1)	20(1)
Pb(2)	5521(1)	2781(1)	2060(1)	24(1)
Te(1)	3703(1)	1415(1)	3032(1)	23(1)
Te(2)	6542(1)	3278(1)	3452(1)	26(1)
Te(3)	3316(1)	4514(1)	1774(1)	24(1)
K(1)	1177(2)	2382(2)	6022(2)	21(1)
O(1)	−1362(8)	1896(7)	6521(6)	23(2)
O(2)	488(8)	452(6)	5988(5)	22(2)
O(3)	3148(8)	802(6)	5911(5)	20(2)
O(4)	3655(8)	2827(7)	5444(5)	22(2)
O(5)	1905(9)	4252(7)	6005(6)	26(2)
O(6)	−770(8)	3919(7)	6292(6)	25(2)
C(1)	4047(12)	3754(11)	5521(8)	25(3)
C(2)	2856(12)	4566(10)	5396(8)	24(3)
C(3)	855(11)	5067(10)	6033(9)	28(3)
C(4)	−181(14)	4632(12)	6587(11)	36(4)
C(5)	−1845(13)	3535(11)	6766(9)	31(3)
C(6)	−2330(12)	2767(10)	6430(9)	29(3)
C(7)	−1745(12)	1126(10)	6197(8)	25(3)
C(8)	−736(12)	210(9)	6381(8)	23(3)
C(9)	1567(11)	−355(9)	6239(9)	24(3)
C(10)	2766(11)	−98(9)	5755(8)	19(2)
C(11)	4294(11)	1079(10)	5462(7)	21(3)
C(12)	4706(12)	1998(10)	5648(8)	22(3)
N(1)	386(13)	2280(9)	4483(7)	33(3)
N(2)	2560(13)	1687(11)	7492(7)	37(3)
Rb(1)	2058(2)	2284(1)	1065(1)	38(1)
O(7)	−661(9)	1655(8)	677(6)	33(2)
O(8)	110(9)	3572(8)	−151(6)	32(2)
O(9)	2774(8)	3628(7)	−588(6)	29(2)
O(10)	4768(9)	2171(8)	290(6)	29(2)
O(11)	3901(9)	246(7)	1013(5)	25(2)
O(12)	1298(9)	129(7)	1543(6)	27(2)
C(13)	−1480(13)	2595(12)	585(8)	31(3)
C(14)	−1139(14)	3244(11)	−207(8)	28(3)
C(15)	508(15)	4220(15)	−876(11)	49(5)
C(16)	1812(15)	4537(12)	−751(11)	42(4)
C(17)	4028(13)	3868(12)	−442(8)	30(3)

C(18)	5026(13)	2945(12)	−397(8)	31(3)
C(19)	5535(14)	1204(12)	325(8)	30(3)
C(20)	5242(13)	435(11)	1060(9)	30(3)
C(21)	3582(14)	−545(10)	1675(8)	28(3)
C(22)	2231(16)	−757(12)	1543(9)	37(4)
C(23)	−13(15)	−37(12)	1448(9)	37(4)
C(24)	−915(14)	936(13)	1406(9)	40(4)
N(3)	2024(13)	1370(11)	−520(7)	36(3)
N(4)	195(13)	2952(11)	2277(8)	39(3)
N(5)	4030(20)	3686(12)	7599(8)	58(5)

Tab. 77: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $K(18\text{-Krone-6})\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 5\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	21(1)	21(1)	17(1)	−5(1)	0(1)	0(1)
Pb(2)	19(1)	28(1)	26(1)	−11(1)	5(1)	−5(1)
Te(1)	28(1)	18(1)	24(1)	−2(1)	−7(1)	−8(1)
Te(2)	22(1)	23(1)	36(1)	−9(1)	−9(1)	−4(1)
Te(3)	26(1)	22(1)	20(1)	2(1)	−3(1)	−3(1)
K(1)	19(1)	18(1)	25(1)	−7(1)	0(1)	−2(1)
O(1)	17(4)	20(4)	32(5)	−3(4)	−1(4)	−3(3)
O(2)	18(4)	15(4)	28(5)	−2(4)	3(3)	0(3)
O(3)	22(4)	14(4)	25(5)	−10(4)	1(3)	4(3)
O(4)	19(4)	20(4)	28(5)	−3(4)	−2(3)	−5(3)
O(5)	22(4)	20(5)	33(5)	−3(4)	−7(4)	0(4)
O(6)	20(4)	27(5)	34(5)	−13(4)	−1(4)	−7(4)
C(1)	23(6)	30(7)	30(7)	−15(6)	5(5)	−13(5)
C(2)	28(6)	16(6)	26(7)	0(5)	−4(5)	−10(5)
C(3)	13(5)	23(6)	50(9)	−12(6)	−4(5)	−2(5)
C(4)	24(6)	32(8)	65(11)	−37(8)	−2(7)	2(6)
C(5)	27(7)	28(7)	39(8)	−15(7)	8(6)	2(5)
C(6)	17(6)	24(7)	45(9)	−8(6)	3(6)	−5(5)
C(7)	18(5)	22(6)	28(7)	2(6)	2(5)	−3(5)
C(8)	21(6)	11(5)	35(7)	−2(5)	3(5)	−4(4)
C(9)	17(5)	11(5)	41(8)	−2(5)	5(5)	−1(4)
C(10)	20(5)	10(5)	30(7)	−9(5)	−3(5)	−1(4)
C(11)	17(5)	24(6)	20(6)	−4(5)	1(5)	1(5)
C(12)	18(5)	31(7)	21(6)	−17(6)	1(5)	−3(5)
N(1)	47(7)	23(6)	32(7)	−6(5)	1(6)	−15(5)
N(2)	41(7)	40(7)	31(7)	−4(6)	−3(6)	−10(6)
Rb(1)	39(1)	40(1)	34(1)	−7(1)	−3(1)	−6(1)
O(7)	29(5)	35(6)	27(5)	4(5)	−4(4)	−4(4)
O(8)	29(5)	35(6)	25(5)	7(4)	−5(4)	−4(4)
O(9)	17(4)	30(5)	35(5)	−1(4)	−1(4)	−6(4)
O(10)	33(5)	28(5)	26(5)	−6(4)	3(4)	−3(4)
O(11)	25(4)	23(5)	21(4)	3(4)	−3(4)	−5(4)
O(12)	28(5)	25(5)	27(5)	−4(4)	−4(4)	−5(4)
C(13)	25(6)	37(8)	28(7)	−3(6)	1(5)	−11(6)

C(14)	35(7)	29(7)	17(6)	0(6)	−7(5)	−1(6)
C(15)	32(8)	52(11)	43(10)	17(9)	−3(7)	6(7)
C(16)	38(8)	29(8)	45(10)	10(7)	5(7)	6(6)
C(17)	25(6)	45(9)	23(7)	−2(6)	1(5)	−21(6)
C(18)	26(6)	39(8)	27(7)	2(6)	−3(5)	−16(6)
C(19)	28(7)	38(8)	26(7)	−13(7)	2(5)	−3(6)
C(20)	25(6)	23(7)	43(9)	−7(6)	−9(6)	−5(5)
C(21)	41(7)	13(6)	26(7)	3(6)	7(6)	−1(5)
C(22)	50(9)	27(7)	32(8)	−3(7)	3(7)	−10(7)
C(23)	38(8)	38(8)	32(8)	9(7)	−5(6)	−23(7)
C(24)	29(7)	54(10)	29(8)	12(7)	−3(6)	−18(7)
N(3)	45(7)	44(8)	27(6)	−19(6)	−1(5)	−10(6)
N(4)	41(7)	41(8)	39(7)	−16(6)	−13(6)	−2(6)
N(5)	106(14)	41(9)	25(7)	−3(7)	−8(8)	−14(9)

Tab. 78: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $K(18\text{-Krone-6})\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 5\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	4742	3963	5130	30
H(1B)	4405	3653	6048	30
H(2A)	3110	5223	5420	29
H(2B)	2477	4650	4878	29
H(3A)	482	5373	5507	34
H(3B)	1194	5603	6214	34
H(4A)	216	4285	7100	44
H(4B)	−868	5187	6661	44
H(5A)	−2564	4097	6777	37
H(5B)	−1550	3217	7308	37
H(6A)	−3155	2572	6700	34
H(6B)	−2520	3062	5869	34
H(7A)	−1831	1385	5624	30
H(7B)	−2608	950	6419	30
H(8A)	−603	−20	6951	27
H(8B)	−1036	−345	6206	27
H(9A)	1334	−1002	6178	29
H(9B)	1745	−438	6797	29
H(10A)	3491	−670	5889	23
H(10B)	2572	31	5194	23
H(11A)	4104	1233	4899	26
H(11B)	5020	505	5583	26
H(12A)	4896	1849	6211	26
H(12B)	5514	2177	5347	26
H(1C)	1098	2302	4155	50
H(1D)	−241	2815	4288	50
H(1E)	55	1690	4530	50
H(2C)	1969	1550	7892	56
H(2D)	3014	2179	7554	56
H(2E)	3131	1114	7491	56
H(13A)	−1317	2920	1001	37

H(13B)	−2418	2499	610	37
H(14A)	−1084	2846	−602	34
H(14B)	−1828	3839	−366	34
H(15A)	−164	4826	−1039	59
H(15B)	602	3850	−1290	59
H(16A)	2075	5034	−1224	51
H(16B)	1741	4856	−307	51
H(17A)	3996	4073	55	37
H(17B)	4267	4439	−867	37
H(18A)	4979	2693	−867	37
H(18B)	5922	3118	−374	37
H(19A)	6482	1273	303	36
H(19B)	5340	965	−133	36
H(20A)	5861	−202	1111	36
H(20B)	5336	698	1521	36
H(21A)	3590	−322	2162	34
H(21B)	4232	−1165	1719	34
H(22A)	2213	−932	1037	44
H(22B)	2001	−1339	1961	44
H(23A)	−270	−576	1895	45
H(23B)	−71	−258	964	45
H(24A)	−1843	814	1432	48
H(24B)	−758	1211	1851	48
H(4C)	275	3601	2275	59
H(4D)	397	2536	2757	59
H(4E)	−648	2919	2162	59

Tab. 79: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $K(18\text{-Krone-6})\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 5\text{NH}_3$.

5.2.11 $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	5000	3437(2)	1740(1)	27(1)
Pb(2)	5000	3427(2)	5737(2)	33(1)
Te(1)	5000	1146(2)	3676(6)	29(1)
Te(2)	4103(1)	4475(1)	3754(5)	34(1)
Rb(1)	3593(1)	1339(2)	5344(3)	26(1)
O(1)	3763(4)	776(12)	8900(30)	21(3)
O(2)	3384(4)	−1163(14)	3820(40)	30(4)
O(3)	3169(6)	2900(20)	7950(20)	28(5)
O(4)	4035(5)	−974(17)	6530(20)	28(4)
O(5)	2805(5)	980(18)	2770(20)	30(5)
O(6)	2523(5)	2692(15)	5180(20)	23(3)
N(1)	3915(7)	5430(20)	−1070(60)	58(7)
N(2)	5000	7130(30)	1180(40)	31(7)
C(1)	3270(10)	2520(30)	9640(40)	35(7)
C(2)	3907(6)	−1871(19)	3990(40)	21(6)

C(3)	4277(7)	120(20)	8960(50)	31(6)
C(4)	2392(6)	2890(20)	3480(40)	20(5)
C(5)	2300(7)	1530(30)	2730(30)	20(5)
C(6)	2578(8)	3920(20)	6030(30)	26(5)
C(7)	4003(7)	−2130(20)	5710(30)	25(5)
C(8)	2653(8)	3510(30)	7780(30)	35(6)
C(9)	3306(8)	−870(30)	2160(40)	33(6)
C(10)	2737(7)	−150(20)	2080(30)	24(5)
C(11)	3793(8)	1970(20)	9720(30)	22(5)
C(12)	4172(7)	−1090(20)	8270(30)	27(6)

Tab. 80: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	26(1)	30(2)	26(2)	−2(1)	0	0
Pb(2)	36(1)	35(2)	27(2)	−4(1)	0	0
Te(1)	25(1)	25(1)	38(1)	−5(2)	0	0
Te(2)	30(1)	26(1)	44(1)	−1(2)	7(1)	4(1)
Rb(1)	24(1)	30(2)	23(1)	−1(1)	−1(1)	0(1)
O(1)	25(4)	14(5)	25(6)	4(5)	−1(4)	−3(3)
O(2)	20(5)	28(9)	41(11)	6(18)	−3(10)	8(5)
O(3)	31(5)	28(6)	26(6)	1(4)	2(4)	3(4)
O(4)	34(7)	32(11)	17(11)	5(9)	−4(6)	0(6)
O(5)	23(7)	31(13)	35(11)	−23(9)	−10(6)	−6(7)
O(6)	30(4)	14(5)	25(5)	−1(4)	−2(4)	0(4)
N(1)	56(8)	57(10)	61(12)	0(9)	1(9)	13(7)
N(2)	35(9)	27(11)	32(11)	−7(8)	0	0
C(1)	40(9)	39(12)	26(10)	−5(9)	−2(8)	−3(8)
C(2)	30(6)	10(9)	22(11)	5(8)	2(7)	15(6)
C(3)	25(6)	40(10)	28(11)	11(9)	7(8)	−7(6)
C(4)	24(6)	16(8)	21(11)	6(8)	−3(7)	4(6)
C(5)	22(6)	20(9)	18(9)	3(8)	−5(6)	6(7)
C(6)	31(7)	20(9)	28(10)	−6(8)	0(7)	3(7)
C(7)	31(7)	11(9)	33(10)	−2(8)	5(7)	−1(6)
C(8)	41(8)	40(10)	25(10)	6(9)	6(7)	1(8)
C(9)	39(8)	24(10)	37(10)	−4(8)	−5(7)	2(7)
C(10)	29(7)	14(9)	28(10)	4(8)	1(7)	−1(7)
C(11)	36(7)	8(9)	23(9)	−5(7)	0(7)	−6(7)
C(12)	25(7)	27(10)	29(11)	−1(7)	−4(6)	4(7)

Tab. 81: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3255	3242	10363	42
H(1B)	2994	1931	9997	42
H(2A)	3885	−2646	3379	25
H(2B)	4206	−1384	3542	25
H(3A)	4404	53	10082	38
H(3B)	4550	563	8317	38
H(4A)	2689	3313	2917	24
H(4B)	2064	3392	3370	24
H(5A)	2041	1064	3390	24
H(5B)	2165	1579	1612	24
H(6A)	2892	4384	5640	31
H(6B)	2253	4427	5906	31
H(7A)	3708	−2624	6154	30
H(7B)	4341	−2586	5841	30
H(8A)	2638	4226	8506	42
H(8B)	2362	2942	8085	42
H(9A)	3294	−1621	1502	40
H(9B)	3600	−344	1767	40
H(10A)	2623	−54	943	29
H(10B)	2459	−613	2663	29
H(11A)	3902	1851	10858	27
H(11B)	4060	2496	9186	27
H(12A)	3873	−1487	8849	32
H(12B)	4493	−1615	8387	32

Tab. 82: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

5.2.12 $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	15000	10000	10000	30(1)
Pb(1)	16756(1)	10583(1)	7752(1)	27(1)
Pb(2)	13738(1)	11969(1)	8657(1)	30(1)
Pb(3)	18446(1)	8983(1)	9294(1)	24(1)
Pb(4)	12195(1)	9561(1)	8755(1)	28(1)
Pb(5)	16919(1)	12265(1)	9615(1)	29(1)
Pb(6)	15457(1)	8087(1)	8327(1)	25(1)
Se(1)	16248(1)	7058(1)	9704(1)	28(1)
Se(2)	14179(1)	10196(1)	7354(1)	29(1)
Se(3)	19010(1)	10931(1)	9166(1)	27(1)
O(1)	15743(9)	11487(5)	8782(5)	30(2)
O(2)	16744(10)	9258(5)	8535(5)	29(2)
O(3)	13722(9)	8571(5)	9202(5)	26(2)
O(4)	12772(9)	10797(5)	9458(5)	26(2)
Rb(2)	20000	10000	5000	36(1)
O(5)	17283(9)	9934(6)	5600(5)	28(2)

O(6)	18781(9)	8226(6)	5435(5)	29(2)
O(7)	21588(9)	8344(5)	5228(5)	27(2)
Rb(3)	11936(2)	14603(1)	7862(1)	35(1)
O(8)	12958(9)	13080(5)	6719(5)	28(2)
O(9)	13336(10)	16418(6)	7109(6)	40(2)
O(10)	10158(10)	13220(5)	6950(5)	31(2)
O(11)	14401(11)	14745(7)	6315(7)	44(3)
O(12)	10570(9)	16498(5)	7548(6)	31(2)
O(13)	9013(9)	14856(5)	7782(5)	26(2)
C(1)	18918(14)	13221(7)	7451(8)	28(3)
C(2)	11451(15)	17168(8)	7831(9)	35(3)
C(3)	12128(15)	12360(7)	6459(8)	34(3)
C(4)	15016(17)	13859(10)	6451(10)	45(4)
C(5)	17583(16)	8340(9)	5997(9)	41(4)
C(6)	14188(16)	13080(10)	6195(10)	44(4)
C(7)	10826(14)	12331(8)	7049(8)	30(3)
C(8)	20837(16)	7491(9)	5102(9)	40(4)
C(9)	16687(16)	9033(9)	5624(9)	39(4)
C(10)	8284(17)	14171(9)	7397(9)	39(4)
C(11)	22860(15)	8386(9)	4709(8)	36(3)
C(12)	16554(15)	10668(9)	5209(8)	34(3)
C(13)	9344(14)	16468(9)	8097(10)	36(3)
C(14)	8456(16)	15774(8)	7738(10)	41(4)
C(15)	19597(14)	7505(8)	5696(8)	32(3)
C(16)	12618(15)	17280(9)	7123(10)	39(4)
C(17)	14367(17)	16403(10)	6385(11)	49(4)
C(18)	15172(17)	15530(10)	6456(11)	47(4)
N(1)	10692(13)	13189(7)	9310(8)	39(3)
N(2)	11862(17)	15193(9)	9855(12)	77(6)
N(3)	20580(15)	9871(8)	6847(9)	49(3)
N(4)	14804(18)	14842(10)	8755(9)	71(5)
N(5)	11440(20)	14789(17)	5522(17)	142(12)

Tab. 83: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rb(1)	29(1)	30(1)	32(1)	-2(1)	-5(1)	-1(1)
Pb(1)	31(1)	24(1)	23(1)	1(1)	2(1)	1(1)
Pb(2)	26(1)	29(1)	35(1)	8(1)	-4(1)	4(1)
Pb(3)	22(1)	25(1)	26(1)	-3(1)	-1(1)	3(1)
Pb(4)	25(1)	28(1)	33(1)	-7(1)	-9(1)	1(1)
Pb(5)	34(1)	24(1)	29(1)	0(1)	-3(1)	-10(1)
Pb(6)	25(1)	25(1)	25(1)	-6(1)	-2(1)	-1(1)
Se(1)	32(1)	22(1)	31(1)	-2(1)	-5(1)	3(1)
Se(2)	27(1)	37(1)	23(1)	-1(1)	-3(1)	1(1)
Se(3)	26(1)	22(1)	34(1)	-1(1)	-3(1)	-1(1)
O(1)	29(6)	34(4)	26(4)	-8(3)	2(4)	-4(4)

O(2)	38(7)	30(4)	21(4)	−2(3)	−4(4)	−8(4)
O(3)	23(6)	28(4)	26(4)	−5(3)	−4(4)	−1(3)
O(4)	31(6)	24(4)	24(4)	2(3)	−4(4)	−7(3)
Rb(2)	23(1)	36(1)	49(1)	11(1)	−3(1)	3(1)
O(5)	18(6)	38(4)	30(5)	−6(3)	−7(4)	3(4)
O(6)	22(6)	41(5)	24(4)	−1(3)	−2(4)	1(4)
O(7)	22(6)	34(4)	26(4)	−3(3)	−4(4)	2(4)
Rb(3)	36(1)	29(1)	39(1)	0(1)	1(1)	0(1)
O(8)	27(6)	37(4)	22(4)	−9(3)	−4(4)	5(4)
O(9)	27(7)	42(5)	49(6)	13(4)	2(5)	0(4)
O(10)	37(7)	28(4)	28(5)	−5(3)	−7(4)	7(4)
O(11)	31(7)	47(5)	53(6)	1(5)	−3(5)	−4(4)
O(12)	25(6)	27(4)	41(5)	4(3)	−3(4)	2(4)
O(13)	24(6)	24(4)	31(5)	−3(3)	−7(4)	0(3)
C(1)	28(9)	21(5)	34(7)	0(5)	0(6)	−3(5)
C(2)	41(10)	15(5)	48(8)	−11(5)	1(7)	−2(5)
C(3)	52(11)	16(5)	36(7)	−12(5)	−14(7)	10(5)
C(4)	29(11)	57(9)	47(9)	−1(7)	−1(7)	−4(7)
C(5)	32(10)	45(8)	42(8)	3(6)	10(7)	−13(6)
C(6)	38(11)	50(8)	41(8)	−11(6)	2(7)	9(7)
C(7)	37(10)	27(6)	26(6)	−4(5)	−5(6)	0(5)
C(8)	42(11)	35(7)	41(8)	11(6)	−6(7)	1(6)
C(9)	38(11)	43(7)	33(7)	−6(6)	1(6)	−11(6)
C(10)	49(11)	35(7)	31(7)	−9(5)	−4(7)	−7(6)
C(11)	36(10)	49(7)	20(6)	0(5)	8(6)	3(6)
C(12)	24(9)	57(8)	20(6)	13(5)	−8(5)	−3(6)
C(13)	21(9)	34(6)	51(9)	−16(6)	3(6)	3(5)
C(14)	37(11)	24(6)	62(10)	−8(6)	−9(7)	5(6)
C(15)	27(9)	37(7)	29(7)	−8(5)	3(6)	−3(6)
C(16)	29(10)	41(7)	48(9)	4(6)	−8(7)	−15(6)
C(17)	31(11)	55(9)	60(10)	−3(7)	3(8)	−14(7)
C(18)	33(11)	53(8)	54(10)	−6(7)	−6(7)	−10(7)
N(1)	37(9)	38(6)	45(7)	−1(5)	−18(6)	−1(5)
N(2)	54(13)	34(7)	144(17)	9(8)	−24(11)	1(7)
N(3)	42(10)	46(7)	65(9)	−2(6)	−29(7)	2(6)
N(4)	105(16)	64(9)	45(8)	−12(7)	−8(9)	−11(9)
N(5)	67(18)	170(20)	190(30)	120(20)	−49(16)	−51(15)

Tab. 84: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	19010	13055	8054	34
H(1B)	18353	12744	7247	34
H(2A)	11748	16938	8371	42
H(2B)	11000	17777	7931	42
H(3A)	12570	11744	6485	41
H(3B)	11973	12495	5862	41
H(4A)	15121	13769	7063	54
H(4B)	15900	13847	6108	54

H(5A)	17778	8560	6552	49
H(5B)	17133	7727	6105	49
H(6A)	14067	13174	5587	52
H(6B)	14631	12470	6264	52
H(7A)	10279	11812	6900	36
H(7B)	10979	12227	7651	36
H(8A)	20654	7482	4503	48
H(8B)	21350	6924	5220	48
H(9A)	16567	8861	5038	46
H(9B)	15814	9037	5983	46
H(10A)	8255	14358	6789	46
H(10B)	7370	14141	7696	46
H(11A)	22770	8287	4103	44
H(11B)	23437	7890	4905	44
H(12A)	15629	10661	5490	40
H(12B)	16560	10546	4595	40
H(13A)	8936	17098	8117	43
H(13B)	9476	16264	8685	43
H(14A)	7566	15780	8075	49
H(14B)	8376	15957	7136	49
H(15A)	19146	6894	5702	38
H(15B)	19781	7611	6283	38
H(16A)	12310	17412	6564	47
H(16B)	13182	17804	7239	47
H(17A)	14933	16963	6377	59
H(17B)	13980	16414	5845	59
H(18A)	15973	15562	6025	56
H(18B)	15445	15468	7032	56
H(1C)	10566	12628	9081	58
H(1D)	9906	13416	9559	58
H(1E)	11242	13112	9711	58
H(2C)	11017	15303	10089	115
H(2D)	12349	15720	9871	115
H(2E)	12201	14718	10159	115
H(3C)	20009	10244	7176	73
H(3D)	21418	10065	6863	73
H(3E)	20486	9268	7052	73
H(4C)	14868	15439	8924	106
H(4D)	15509	14711	8359	106
H(4E)	14789	14437	9217	106
H(5C)	11117	14827	5014	213
H(5D)	11692	15368	5654	213
H(5E)	10804	14566	5941	213

Tab 85: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$.

5.2.13 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)
Bi(1)	969(1)	6500(1)	124(1)	13(1)
Se(1)	1539(1)	7578(1)	1418(1)	16(1)
Se(2)	−564(1)	7500(1)	−574(1)	17(1)
Se(3)	3236(1)	6829(1)	−376(1)	15(1)
Bi(2)	−873(1)	3489(1)	−5088(1)	13(1)
Se(4)	−1549(1)	2413(1)	−6377(1)	17(1)
Se(5)	520(1)	2384(1)	−4377(1)	15(1)
Se(6)	−3118(1)	3338(1)	−4571(1)	16(1)
Li(1)	2912(7)	10062(6)	281(4)	25(2)
N(1)	1165(4)	9850(3)	686(2)	22(1)
N(2)	4229(4)	9394(4)	853(2)	27(1)
N(3)	3599(4)	11628(3)	471(2)	23(1)
N(4)	2476(4)	9222(3)	−723(2)	22(1)
Li(2)	−3134(7)	−47(6)	−5329(4)	23(2)
N(5)	−4299(4)	794(4)	−5861(2)	26(1)
N(6)	−1297(4)	178(3)	−5654(2)	21(1)
N(7)	−2711(4)	765(3)	−4309(2)	26(1)
N(8)	−3764(4)	−1627(3)	−5538(2)	21(1)
Li(3)	4129(6)	5166(5)	1321(3)	23(1)
N(9)	4748(4)	6706(3)	1326(2)	22(1)
N(10)	5428(4)	4361(3)	1779(2)	21(1)
N(11)	3590(4)	4385(3)	304(2)	23(1)
N(12)	2260(4)	5032(3)	1659(2)	22(1)
Li(4)	−1996(6)	8543(5)	2314(3)	25(1)
N(13)	−1849(4)	8287(4)	1248(2)	29(1)
N(14)	−50(4)	8859(4)	2818(2)	24(1)
N(15)	−2896(4)	7325(3)	2734(2)	23(1)
N(16)	−3117(4)	9648(4)	2597(2)	31(1)
Li(5)	−6950(6)	3200(5)	−5972(3)	24(1)
N(17)	−8058(4)	1740(3)	−6018(2)	24(1)
N(18)	−6602(4)	4059(3)	−4984(2)	25(1)
N(19)	−5100(4)	3270(4)	−6264(2)	24(1)
N(20)	−8292(4)	3969(3)	−6477(2)	23(1)
Li(6)	938(6)	4869(5)	−2457(3)	19(1)
N(21)	−720(3)	3735(3)	−2919(2)	19(1)
N(22)	1597(4)	4319(3)	−1562(2)	23(1)
N(23)	941(4)	6384(3)	−2067(2)	20(1)
N(24)	2068(4)	4969(4)	−3273(2)	21(1)
N(25)	−4740(4)	4574(4)	−3245(2)	28(1)
N(26)	−3059(4)	7374(4)	−2128(2)	28(1)
N(27)	192(4)	1123(4)	−7719(2)	32(1)
N(28)	4137(4)	7859(4)	2988(2)	26(1)
N(29)	−4187(4)	1654(3)	−7954(2)	30(1)
N(30)	3226(5)	10080(4)	2648(2)	37(1)

Tab. 86: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi(1)	13(1)	11(1)	14(1)	2(1)	3(1)	2(1)
Se(1)	19(1)	17(1)	12(1)	4(1)	4(1)	6(1)
Se(2)	14(1)	19(1)	17(1)	2(1)	0(1)	4(1)
Se(3)	14(1)	19(1)	13(1)	2(1)	3(1)	5(1)
Bi(2)	14(1)	12(1)	14(1)	3(1)	2(1)	2(1)
Se(4)	19(1)	20(1)	12(1)	5(1)	2(1)	3(1)
Se(5)	14(1)	16(1)	13(1)	2(1)	1(1)	5(1)
Se(6)	15(1)	18(1)	15(1)	3(1)	2(1)	6(1)
Li(1)	19(3)	23(4)	28(4)	7(3)	2(3)	−6(3)
N(1)	22(2)	22(2)	23(2)	1(2)	6(1)	3(2)
N(2)	27(2)	29(2)	26(2)	3(2)	2(2)	10(2)
N(3)	18(2)	22(2)	30(2)	8(2)	5(2)	2(2)
N(4)	25(2)	21(2)	22(2)	5(1)	6(1)	6(2)
Li(2)	21(3)	19(4)	29(4)	−1(3)	8(3)	9(3)
N(5)	21(2)	23(2)	33(2)	7(2)	3(2)	3(2)
N(6)	23(2)	17(2)	23(2)	3(2)	1(2)	7(2)
N(7)	30(2)	22(2)	26(2)	3(2)	8(2)	5(2)
N(8)	18(2)	22(2)	24(2)	1(2)	6(1)	3(2)
Li(3)	26(3)	26(4)	17(3)	2(2)	3(2)	9(3)
N(9)	21(2)	24(2)	18(2)	0(1)	0(1)	4(2)
N(10)	22(2)	22(2)	20(2)	2(1)	3(1)	6(2)
N(11)	25(2)	22(2)	23(2)	4(1)	3(1)	6(2)
N(12)	24(2)	22(2)	24(2)	5(2)	8(1)	7(2)
Li(4)	22(3)	30(4)	22(3)	5(3)	6(2)	5(3)
N(13)	32(2)	35(2)	22(2)	11(2)	6(2)	8(2)
N(14)	23(2)	24(2)	27(2)	10(2)	7(2)	4(2)
N(15)	24(2)	27(2)	17(2)	6(2)	2(1)	3(2)
N(16)	33(2)	32(2)	30(2)	5(2)	7(2)	17(2)
Li(5)	21(3)	23(3)	22(3)	−1(2)	−5(2)	2(3)
N(17)	23(2)	21(2)	24(2)	1(2)	2(2)	2(1)
N(18)	24(2)	30(2)	19(2)	3(1)	1(2)	4(2)
N(19)	22(2)	31(2)	20(2)	5(2)	2(1)	8(2)
N(20)	19(2)	28(2)	22(2)	8(2)	1(1)	1(2)
Li(6)	20(3)	21(3)	15(3)	2(2)	2(2)	2(2)
N(21)	21(2)	21(2)	14(2)	2(1)	3(1)	2(1)
N(22)	29(2)	21(2)	20(2)	5(1)	3(1)	6(2)
N(23)	24(2)	16(2)	21(2)	5(1)	4(1)	2(2)
N(24)	23(2)	22(2)	17(2)	2(2)	5(1)	2(2)
N(25)	34(2)	31(2)	24(2)	8(2)	12(2)	10(2)
N(26)	21(2)	37(2)	27(2)	10(2)	4(2)	7(2)
N(27)	32(2)	28(2)	33(2)	−1(2)	1(2)	7(2)
N(28)	24(2)	37(3)	17(2)	3(2)	4(1)	7(2)
N(29)	31(2)	27(2)	30(2)	6(2)	−3(2)	5(2)
N(30)	41(2)	34(2)	33(2)	10(2)	1(2)	−1(2)

Tab. 87: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	−4020(40)	−1830(30)	−6040(20)	17(11)
H(2)	−400(50)	3230(40)	−3210(30)	24(13)
H(3)	−1040(50)	3340(40)	−2610(30)	28(13)
H(4)	1640(40)	6670(30)	−1720(20)	9(9)
H(5)	1050(60)	6770(50)	−2380(30)	33(15)
H(6)	−3780(40)	2010(40)	−8240(20)	19(11)
H(7)	370(50)	6690(40)	−1830(30)	28(14)
H(8)	−4270(80)	−1890(60)	−5250(40)	80(20)
H(9)	−180(40)	1470(40)	−7410(20)	9(10)
H(10)	5780(40)	4100(30)	1410(20)	13(10)
H(12)	3790(50)	11720(40)	860(30)	17(13)
H(13)	−3670(40)	7370(30)	2840(20)	14(10)
H(14)	2980(50)	11880(40)	380(30)	24(13)
H(15)	2860(40)	8640(40)	−680(20)	9(9)
H(17)	−3290(70)	1500(60)	−4280(40)	80(20)
H(18)	4860(60)	9720(50)	1250(40)	59(19)
H(19)	310(90)	8690(70)	2560(50)	90(30)
H(20)	−380(50)	560(40)	−7860(30)	29(14)
H(21)	−3090(60)	−1870(40)	−5500(30)	27(14)
H(22)	−4600(60)	3250(50)	−5920(30)	39(16)
H(23)	−9030(50)	3770(40)	−6420(30)	29(14)
H(25)	−8160(70)	4610(60)	−6200(40)	60(20)
H(26)	−5780(80)	4150(60)	−4770(40)	70(20)
H(27)	−8420(60)	1550(50)	−6450(40)	55(19)
H(28)	−1470(40)	3780(30)	−3200(20)	17(10)
H(29)	2830(70)	3960(60)	260(40)	50(20)
H(30)	4330(50)	11930(40)	370(20)	15(11)
H(31)	−2860(50)	510(40)	−3900(30)	31(13)
H(32)	3430(40)	4790(30)	50(20)	8(9)
H(33)	4950(50)	3880(40)	1850(20)	18(11)
H(34)	4120(60)	3980(50)	120(30)	47(17)
H(35)	2630(50)	9310(40)	−1160(30)	29(13)
H(36)	−820(50)	600(40)	−5310(30)	34(14)
H(37)	−50(40)	8550(30)	3160(20)	11(9)
H(38)	1690(60)	4490(50)	−3540(30)	36(16)
H(39)	−4100(70)	4520(60)	−3560(40)	70(20)
H(40)	4790(60)	9110(50)	640(30)	41(15)
H(41)	4720(60)	6820(50)	880(40)	48(17)
H(42)	−1010(50)	8230(40)	1260(30)	31(13)
H(43)	1530(40)	8930(30)	−840(20)	20(11)
H(44)	1860(80)	4750(70)	−1210(50)	80(30)
H(46)	1130(100)	10000(80)	1170(60)	130(40)
H(47)	80(80)	9440(70)	2940(40)	60(20)
H(48)	−5170(70)	4030(60)	−3330(30)	50(20)
H(49)	2190(50)	3960(40)	−1510(30)	31(14)
H(50)	−2540(50)	7360(40)	3080(30)	27(14)
H(53)	−3480(60)	10010(50)	2340(30)	43(17)

H(55)	990(140)	10660(120)	2480(80)	210(60)
H(57)	1910(50)	4980(40)	2050(30)	37(14)
H(58)	4110(70)	8500(60)	3060(40)	60(20)
H(59)	-7470(100)	1070(80)	-6050(50)	130(40)
H(60)	650(60)	9350(50)	450(30)	45(17)
H(62)	3750(70)	10450(60)	2540(40)	60(20)
H(63)	-2610(60)	7190(50)	-1810(30)	46(17)
H(64)	-960(40)	-390(30)	-5780(20)	9(9)
H(65)	-3760(60)	1060(40)	-6060(30)	28(14)
H(68)	-4500(60)	1360(50)	-5630(30)	54(19)
H(69)	3770(40)	7400(40)	3260(20)	24(11)
H(70)	-6790(100)	4360(90)	-5350(60)	140(40)
H(72)	-2150(70)	1090(60)	-4290(40)	60(20)
H(73)	1710(70)	4450(60)	1350(40)	60(20)
H(74)	1850(70)	5450(70)	-3440(40)	70(20)
H(75)	-3030(60)	6700(50)	2520(30)	42(17)
H(76)	-3680(50)	1820(40)	-7610(30)	36(15)
H(77)	3670(50)	7650(40)	2610(30)	22(11)
H(79)	2530(60)	10510(40)	2640(30)	39(14)
H(80)	-4870(50)	2070(40)	-7810(20)	29(12)
H(81)	-8400(50)	4100(40)	-6960(30)	45(15)
H(85)	-7110(60)	3930(50)	-4800(30)	37(18)
H(86)	-5050(70)	590(50)	-6270(40)	62(19)
H(87)	5580(60)	7120(50)	1480(30)	45(15)
H(88)	3700(70)	8870(60)	920(40)	60(20)
H(89)	-1780(60)	8850(50)	1050(30)	49(17)
H(90)	-8390(80)	1790(70)	-5790(40)	80(30)
H(91)	2790(60)	9610(50)	2330(30)	50(17)
H(93)	-4930(50)	2780(40)	-6610(30)	30(13)
H(94)	-2610(40)	7830(40)	-2280(20)	20(11)
H(95)	4240(60)	7070(50)	1450(30)	49(18)
H(96)	2050(70)	5560(60)	1540(40)	60(20)
H(99)	-1250(40)	480(40)	-6010(30)	26(12)
H(110)	6090(60)	4770(50)	2150(30)	52(17)
H(111)	-4360(60)	4580(50)	-2860(40)	48(18)
H(112)	1120(80)	3940(70)	-1500(40)	70(30)
H(120)	2860(50)	5000(40)	-3340(20)	25(12)
H(115)	-2520(60)	7780(50)	1000(30)	56(17)
H(223)	-4970(60)	3880(50)	-6350(30)	49(17)
H(290)	-3170(90)	6820(80)	-2570(50)	110(30)
H(374)	1110(110)	60(90)	-6920(60)	150(40)
H(540)	-2620(100)	10030(80)	2930(60)	120(40)
H(565)	-3630(90)	9450(70)	2740(50)	90(30)

Tab 88: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

5.2.14 K(18-Krone-6)[K₂(18-K-6)]_{0.5}KBiSe₃ · 2.5NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)
Bi(1)	3515(1)	0	1138(1)	16(1)
Se(1)	3262(1)	1436(1)	2619(1)	22(1)
Se(3)	2640(1)	0	−849(1)	30(1)
K(1)	4177(1)	0	4746(1)	24(1)
K(2)	1977(1)	0	1939(1)	26(1)
K(3)	2500	2500	0	44(1)
O(1)	4640(1)	−1719(2)	5989(4)	43(1)
O(2)	4998(2)	0	7280(4)	33(1)
O(3)	1840(2)	0	4723(4)	27(1)
O(4)	1533(2)	−1705(2)	3374(4)	45(1)
O(5)	1401(2)	1786(4)	582(5)	76(2)
O(6)	1018(2)	0	−624(5)	94(3)
C(1)	1707(2)	845(4)	5389(4)	40(1)
C(2)	5023(2)	−1693(4)	7232(6)	52(2)
C(3)	4877(2)	−839(5)	7964(5)	51(2)
C(4)	1869(2)	−1687(4)	4671(6)	55(2)
C(5)	4715(2)	−2564(3)	5253(9)	66(2)
C(6)	1646(4)	−2543(4)	2664(10)	90(3)
C(7)	1260(4)	2552(6)	1343(10)	113(4)
C(8)	970(3)	1674(9)	−596(9)	131(5)
C(9)	1093(3)	851(10)	−1353(6)	134(5)
N(1)	567(4)	0	2381(10)	78(3)
N(2)	0	0	5000	117(10)
N(3)	3252(3)	0	6063(6)	35(1)

Tab. 89: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $K(18\text{-Krone-6})[K_2(18\text{-K-6})]_{0.5}KBiSe_3 \cdot 2.5NH_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi(1)	14(1)	19(1)	16(1)	0	3(1)	0
Se(1)	27(1)	19(1)	19(1)	0(1)	3(1)	6(1)
Se(3)	20(1)	53(1)	16(1)	0	1(1)	0
K(1)	24(1)	28(1)	19(1)	0	1(1)	0
K(2)	22(1)	34(1)	23(1)	0	7(1)	0
K(3)	27(1)	68(1)	40(1)	35(1)	16(1)	21(1)
O(1)	21(1)	24(2)	81(2)	12(2)	−2(2)	0(1)
O(2)	21(2)	56(3)	22(2)	0	7(2)	0
O(3)	28(2)	34(2)	21(2)	0	8(2)	0
O(4)	55(2)	17(1)	73(2)	−2(2)	43(2)	1(1)
O(5)	42(2)	112(4)	85(3)	78(3)	40(2)	49(2)
O(6)	29(3)	231(10)	22(2)	0	6(2)	0
C(1)	33(2)	59(3)	30(2)	−27(2)	13(2)	−12(2)
C(2)	19(2)	64(3)	73(4)	50(3)	6(2)	2(2)
C(3)	24(2)	99(5)	32(2)	34(3)	6(2)	−2(3)
C(4)	51(3)	45(3)	79(4)	45(3)	39(3)	25(3)
C(5)	32(3)	17(2)	152(7)	−1(3)	23(3)	−3(2)

C(6)	105(6)	12(2)	190(9)	−23(3)	122(7)	−15(3)
C(7)	92(5)	87(5)	190(9)	113(6)	109(6)	79(5)
C(8)	30(3)	267(13)	104(6)	153(8)	30(4)	54(5)
C(9)	26(3)	341(16)	36(3)	74(6)	9(2)	12(5)
N(1)	48(5)	134(10)	53(5)	0	14(4)	0
N(2)	170(20)	101(15)	105(15)	0	77(14)	0
N(3)	31(3)	40(3)	33(3)	0	8(2)	0

Tab. 90: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $K(18\text{-Krone-6})[K_2(18\text{-K-6})]_{0.5}K\text{BiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1922	847	6307	48
H(1B)	1291	863	5416	48
H(2A)	5426	−1654	7096	62
H(2B)	4980	−2279	7740	62
H(3A)	4465	−854	8030	62
H(3B)	5107	−838	8868	62
H(4A)	2282	−1656	4621	66
H(4B)	1801	−2276	5148	66
H(5A)	4393	−2615	4495	79
H(5B)	4701	−3128	5822	79
H(6A)	1578	−3119	3166	109
H(6B)	2053	−2545	2551	109
H(7A)	854	2497	1454	135
H(7B)	1305	3160	888	135
H(8A)	960	2254	−1146	158
H(8B)	587	1597	−348	158
H(9A)	830	840	−2216	161
H(9B)	1493	886	−1512	161
H(1)	520(50)	0	1540(140)	90(40)
H(2)	760(40)	400(80)	2750(100)	137
H(3)	3180(40)	0	6910(110)	70(30)
H(4)	3130(30)	460(50)	5620(80)	80(30)

Tab. 91: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $K(18\text{-Krone-6})[K_2(18\text{-K-6})]_{0.5}K\text{BiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$.

5.2.15 $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsBiSe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)
Bi(1)	3854(1)	3864(1)	8165(1)	19(1)
Cs(1)	3669(1)	3906(1)	6587(1)	22(1)
Cs(2)	954(1)	3948(1)	8039(1)	24(1)
Cs(3)	5218(1)	6238(1)	7553(1)	24(1)
Se(1)	2809(1)	2490(2)	7619(2)	22(1)
Se(2)	2996(2)	5365(2)	7638(2)	22(1)
Se(3)	5476(2)	3715(2)	7870(1)	23(1)
O(1)	2622(18)	2387(17)	5700(11)	29(6)

O(2)	2437(19)	3940(20)	9116(10)	37(6)
O(3)	-260(20)	5721(18)	8082(13)	39(7)
O(4)	1440(20)	5721(17)	8865(12)	31(6)
O(5)	4984(18)	5492(15)	6339(10)	24(5)
O(6)	-330(20)	2200(20)	8140(14)	44(7)
O(7)	-1286(19)	3940(20)	8022(11)	40(6)
O(8)	1380(20)	2220(20)	8908(13)	41(7)
O(9)	3114(19)	5756(15)	5820(11)	31(6)
O(10)	4502(17)	1997(14)	6248(19)	21(5)
O(11)	1771(17)	4184(15)	5665(10)	26(5)
O(12)	5718(15)	3610(13)	6241(9)	17(4)
C(1)	2170(30)	5850(30)	5787(17)	35(9)
C(2)	2440(30)	2300(30)	9051(19)	39(10)
C(3)	1200(30)	6420(30)	8505(18)	38(10)
C(4)	1550(30)	5130(20)	5454(16)	30(8)
C(5)	6070(30)	2720(20)	6499(15)	25(7)
C(6)	6080(20)	6345(19)	9061(13)	20(7)
C(7)	1650(40)	2540(30)	5620(20)	50(12)
C(8)	1340(30)	3470(20)	5344(17)	34(8)
C(9)	2430(40)	5670(40)	9070(20)	55(13)
C(10)	150(30)	6530(30)	8414(19)	42(10)
C(11)	110(40)	1320(40)	8330(20)	62(14)
C(12)	3690(30)	6440(20)	6142(16)	30(8)
C(13)	2880(20)	1480(20)	5954(14)	22(7)
C(14)	6360(30)	4340(20)	6563(15)	23(7)
C(15)	2620(40)	3100(30)	9420(20)	50(12)
C(16)	5950(30)	5330(20)	6299(14)	23(7)
C(17)	1130(40)	1330(40)	8580(20)	63(15)
C(18)	5450(20)	1930(20)	6171(14)	23(7)
C(19)	-1750(30)	4850(30)	7793(18)	35(9)
C(20)	4690(30)	6370(30)	6063(17)	37(9)
C(21)	-1270(40)	5600(40)	8120(30)	67(15)
C(22)	1530(70)	8170(60)	7260(40)	110(30)
C(23)	2680(50)	4700(40)	9480(30)	69(16)
C(24)	1440(40)	7240(30)	6960(20)	49(11)
N(1)	3990(30)	3910(40)	5211(17)	62(10)
N(2)	1080(30)	4050(20)	6820(14)	37(7)
N(3)	150(70)	3710(70)	9160(40)	160(30)
N(4)	3150(40)	6780(30)	4680(20)	71(13)
N(5)	1140(40)	7220(30)	9850(20)	68(13)
N(6)	5570(50)	3710(50)	9690(30)	97(17)
N(7)	7490(40)	4050(30)	9060(20)	70(13)
N(8)	-850(50)	3950(50)	5960(20)	108(19)

Tab. 92: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsBiSe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi(1)	17(1)	22(1)	18(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
Cs(1)	22(1)	22(1)	20(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
Cs(2)	26(1)	20(1)	27(1)	-2(1)	8(1)	-5(1)
Cs(3)	21(1)	25(1)	24(1)	0(1)	6(1)	0(1)
Se(1)	16(2)	20(1)	30(2)	-2(1)	6(2)	-2(1)
Se(2)	13(2)	28(2)	29(2)	4(1)	5(1)	3(1)
Se(3)	16(2)	19(1)	28(2)	2(1)	3(2)	2(1)
O(1)	23(9)	33(8)	30(9)	-2(7)	7(8)	1(7)
O(2)	41(9)	36(9)	35(9)	0(8)	11(8)	2(8)
O(3)	35(10)	35(9)	48(11)	2(8)	12(8)	6(8)
O(4)	32(9)	29(8)	34(10)	0(7)	12(8)	-10(7)
O(5)	26(9)	22(8)	23(9)	4(7)	4(7)	1(7)
O(6)	38(10)	44(10)	51(11)	7(8)	11(8)	-17(8)
O(7)	33(9)	43(9)	41(10)	-5(8)	6(8)	-5(8)
O(8)	42(10)	42(10)	41(11)	7(8)	15(8)	2(8)
O(9)	33(9)	19(8)	36(10)	-6(7)	0(8)	6(7)
O(10)	20(8)	17(7)	25(9)	-4(7)	5(7)	1(6)
O(11)	19(8)	27(8)	30(9)	5(7)	5(7)	-4(7)
O(12)	16(8)	19(8)	16(8)	7(6)	6(7)	-4(6)
C(1)	37(12)	38(12)	33(12)	-6(8)	14(9)	-2(8)
C(2)	40(13)	35(12)	40(13)	-4(9)	7(9)	-1(9)
C(3)	37(12)	38(12)	41(13)	-4(9)	15(9)	4(8)
C(4)	26(11)	34(11)	30(12)	4(8)	6(9)	-3(8)
C(5)	27(11)	23(10)	25(11)	-5(8)	5(8)	6(8)
C(6)	25(10)	15(9)	21(10)	-7(7)	6(8)	0(7)
C(7)	47(14)	50(14)	53(15)	4(9)	11(9)	1(9)
C(8)	33(12)	30(11)	36(12)	-7(8)	4(9)	7(8)
C(9)	51(15)	59(15)	55(16)	-3(9)	14(10)	-3(9)
C(10)	41(13)	44(12)	43(13)	2(9)	17(9)	7(9)
C(11)	59(16)	61(16)	66(17)	-4(9)	13(10)	-5(9)
C(12)	30(11)	28(11)	33(12)	-4(8)	9(9)	2(8)
C(13)	27(10)	23(10)	21(10)	-2(8)	15(8)	1(8)
C(14)	23(10)	20(9)	23(11)	-5(8)	0(8)	1(8)
C(15)	48(15)	52(14)	49(15)	1(9)	11(10)	-2(9)
C(16)	25(10)	20(9)	21(10)	3(8)	2(8)	-4(8)
C(17)	64(17)	61(17)	63(17)	-3(9)	17(10)	3(9)
C(18)	25(10)	19(9)	25(11)	-2(8)	7(8)	15(8)
C(19)	33(12)	36(11)	34(12)	-1(9)	6(9)	1(9)
C(20)	39(12)	36(12)	38(12)	3(9)	12(9)	-5(9)
C(21)	64(17)	68(17)	69(18)	-2(10)	18(10)	1(10)
C(22)	110(30)	110(30)	110(30)	-3(10)	31(12)	0(10)
C(23)	67(18)	67(18)	70(18)	-7(10)	14(10)	4(10)
C(24)	44(14)	57(14)	49(14)	-3(9)	20(10)	-6(9)
N(1)	65(13)	60(13)	59(13)	-5(9)	13(9)	-3(9)
N(2)	41(11)	32(10)	37(11)	10(8)	9(8)	2(8)
N(3)	160(30)	170(30)	160(30)	-1(10)	45(13)	0(10)

N(4)	72(15)	70(15)	69(15)	6(9)	18(10)	-2(9)
N(5)	66(15)	71(15)	70(15)	3(9)	22(10)	2(9)
N(6)	99(19)	98(19)	95(19)	-1(10)	26(10)	-2(10)
N(7)	69(15)	66(15)	70(15)	0(9)	8(10)	-2(9)
N(8)	110(20)	110(20)	110(20)	3(10)	25(11)	-2(10)

Tab. 93: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsBiSe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1960	6485	5642	42
H(1B)	2090	5815	6153	42
H(2A)	2746	1709	9227	47
H(2B)	2666	2424	8731	47
H(3A)	1358	6242	8169	45
H(3B)	1537	7015	8644	45
H(4A)	878	5275	5435	37
H(4B)	1626	5153	5087	37
H(5A)	6009	2718	6871	30
H(5B)	6744	2630	6509	30
H(6A)	5868	5697	8934	25
H(6B)	6046	6404	9434	25
H(7A)	1499	2528	5966	60
H(7B)	1298	2015	5396	60
H(8A)	1515	3499	5001	41
H(8B)	641	3536	5267	41
H(9A)	2681	6259	9268	66
H(9B)	2739	5601	8771	66
H(10A)	-21	6512	8758	50
H(10B)	-71	7134	8230	50
H(11A)	-18	876	8023	75
H(11B)	-206	1066	8591	75
H(12A)	3720	6321	6522	36
H(12B)	3427	7080	6044	36
H(13A)	2463	967	5755	27
H(13B)	2824	1488	6327	27
H(14A)	7021	4242	6546	28
H(14B)	6342	4310	6941	28
H(15A)	2201	3064	9660	60
H(15B)	3291	3090	9636	60
H(16A)	6368	5850	6480	27
H(16B)	5948	5328	5917	27
H(17A)	1480	1319	8297	75
H(17B)	1316	759	8804	75
H(18A)	5421	2010	5788	27
H(18B)	5735	1303	6291	27
H(19A)	-1697	4932	7423	42
H(19B)	-2430	4844	7786	42

H(20A)	4681	6333	5680	44
H(20B)	5103	6912	6233	44
H(21A)	-1261	5473	8497	80
H(21B)	-1627	6202	8012	80
H(22A)	1131	8132	7513	136
H(22B)	2197	8242	7470	136
H(23A)	3358	4681	9683	82
H(23B)	2280	4700	9736	82
H(24A)	1769	6705	7182	59
H(24B)	1634	7279	6623	59

Tab. 94: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsBiSe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$.

5.2.16 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiTe}_3 \cdot \text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)
Bi(1)	1175(1)	1414(1)	3477(1)	19(1)
Te(1)	3093(1)	2916(1)	4131(1)	20(1)
Te(2)	-49(1)	-865(1)	3938(1)	21(1)
Te(3)	2989(1)	100(1)	2873(1)	26(1)
Li(1)	8325(10)	3672(11)	4517(4)	28(2)
N(1)	9809(5)	5256(6)	4417(2)	27(1)
N(2)	9636(5)	2034(5)	4767(2)	27(1)
N(3)	6717(5)	4010(6)	4961(2)	30(1)
N(4)	7267(7)	3430(8)	3887(2)	45(2)
Li(2)	2147(10)	4981(11)	2689(3)	27(2)
N(5)	797(6)	5521(6)	3185(2)	33(1)
N(6)	924(6)	3464(6)	2338(2)	30(1)
N(7)	4069(5)	4036(6)	2950(2)	31(1)
N(8)	2771(6)	6474(6)	2252(2)	38(1)
Li(3)	4880(11)	-1578(12)	4265(4)	34(2)
N(9)	5738(5)	-32(6)	3892(2)	34(1)
N(10)	3518(5)	-2827(6)	3843(2)	34(1)
N(11)	3522(5)	-629(6)	4709(2)	28(1)
N(12)	6725(5)	-2555(6)	4549(2)	31(1)
N(13)	-3025(9)	-3584(8)	3424(3)	49(2)

Tab. 95: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiTe}_3 \cdot \text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi(1)	18(1)	20(1)	19(1)	1(1)	2(1)	2(1)
Te(1)	21(1)	20(1)	21(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)
Te(2)	20(1)	24(1)	21(1)	-2(1)	4(1)	-5(1)
Te(3)	28(1)	27(1)	24(1)	-2(1)	10(1)	1(1)
Li(1)	23(4)	29(6)	33(5)	1(4)	6(4)	6(4)
N(1)	27(2)	27(3)	28(3)	-1(2)	7(2)	4(2)
N(2)	26(2)	25(3)	32(3)	-4(2)	7(2)	-1(2)

N(3)	28(2)	27(3)	35(3)	−3(2)	7(2)	5(2)
N(4)	40(3)	58(4)	37(3)	−10(3)	3(3)	−16(3)
Li(2)	28(4)	26(5)	27(5)	3(4)	−2(4)	6(4)
N(5)	35(3)	29(3)	36(3)	−3(2)	6(2)	3(2)
N(6)	36(3)	31(3)	23(3)	−3(2)	1(2)	4(2)
N(7)	27(2)	33(3)	32(3)	5(2)	7(2)	−3(2)
N(8)	35(3)	38(3)	42(3)	10(3)	3(2)	−2(2)
Li(3)	25(5)	38(6)	37(6)	6(5)	−4(4)	2(4)
N(9)	27(2)	32(3)	45(3)	11(3)	7(2)	4(2)
N(10)	28(2)	34(3)	39(3)	−2(3)	1(2)	2(2)
N(11)	27(2)	23(3)	33(3)	0(2)	0(2)	−1(2)
N(12)	29(2)	34(3)	29(3)	5(2)	5(2)	3(2)
N(13)	46(4)	54(5)	50(4)	−12(4)	17(3)	−21(3)

Tab. 96: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiTe}_3 \cdot \text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	10667	4882	4341	41
H(1B)	9976	5756	4677	41
H(1C)	9435	5823	4191	41
H(2A)	9400	1252	4604	41
H(2B)	9488	1887	5063	41
H(2C)	10594	2247	4742	41
H(3A)	5819	4004	4805	45
H(3B)	6869	4848	5099	45
H(3C)	6760	3327	5174	45
H(4A)	7281	4247	3733	67
H(4B)	6322	3171	3914	67
H(4C)	7726	2763	3733	67
H(5A)	914	6439	3252	50
H(5B)	1034	5006	3438	50
H(5C)	−153	5357	3084	50
H(6A)	−33	3552	2394	45
H(6B)	1257	2611	2430	45
H(6C)	1011	3562	2036	45
H(7A)	4850	4477	2844	46
H(7B)	4067	3130	2864	46
H(7C)	4134	4088	3258	46
H(8A)	2220	6399	1984	58
H(8B)	3733	6358	2206	58
H(8C)	2637	7329	2373	58
H(9A)	6733	−76	3925	51
H(9B)	5438	808	3991	51
H(9C)	5422	−140	3595	51
H(10A)	3696	−2670	3550	51
H(10B)	2566	−2622	3882	51
H(10C)	3694	−3735	3912	51
H(11A)	3768	−932	4996	41
H(11B)	2572	−851	4626	41
H(11C)	3635	309	4697	41

H(12A)	6786	−3420	4428	46
H(12B)	6675	−2624	4854	46
H(12C)	7531	−2055	4491	46
H(1)	−3030(80)	−3710(80)	3100(30)	40(20)
H(3)	−3920(100)	−3250(100)	3400(30)	50(20)
H(2)	−2430(100)	−3080(100)	3550(30)	50(20)

Tab. 97: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiTe}_3 \cdot \text{NH}_3$.

5.2.17 $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_2\text{KBiTe}_3 \cdot 6\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)
Bi(1)	7173(1)	2523(1)	3121(1)	23(1)
Te(1)	5215(1)	2592(1)	3023(1)	26(1)
Te(2)	7007(1)	942(1)	2393(1)	27(1)
Te(3)	7084(1)	4113(1)	2407(1)	26(1)
K(1)	4945(1)	103(1)	2512(1)	28(1)
K(2)	4736(1)	2556(1)	1497(1)	29(1)
O(1)	5254(3)	2434(2)	577(1)	28(1)
O(2)	3330(3)	809(2)	1341(2)	30(1)
O(3)	6479(3)	−569(2)	3718(2)	29(1)
O(4)	2580(3)	2688(2)	1359(2)	34(1)
O(5)	4281(3)	745(2)	650(2)	33(1)
O(6)	4499(3)	4282(2)	600(2)	33(1)
C(1)	5221(5)	1563(3)	283(3)	34(1)
C(2)	3244(5)	16(3)	977(3)	37(1)
C(3)	5431(5)	4130(3)	614(3)	31(1)
C(4)	5342(5)	3245(3)	273(3)	30(1)
C(5)	6460(5)	173(3)	4090(3)	33(1)
C(6)	4203(5)	−77(3)	959(3)	36(1)
C(7)	5205(5)	744(3)	644(3)	33(1)
C(8)	5498(5)	134(3)	4096(3)	32(1)
C(9)	7446(4)	−619(3)	3761(3)	32(1)
C(10)	2387(5)	989(3)	1319(3)	34(1)
C(11)	2468(5)	1882(3)	1659(3)	33(1)
C(13)	7460(5)	−1417(4)	3384(3)	33(1)
K(3)	1151(1)	2589(1)	4002(1)	27(1)
O(7)	−224(3)	2276(2)	4376(2)	33(1)
O(8)	2586(3)	2919(3)	3646(2)	39(1)
O(9)	1513(3)	4480(2)	3793(2)	35(1)
O(10)	1863(3)	1047(2)	3634(2)	40(1)
O(11)	535(3)	4181(2)	4467(2)	34(1)
O(12)	803(4)	675(2)	4244(2)	43(1)
N(1)	2754(4)	2443(4)	5170(2)	36(1)
N(3)	−479(4)	2539(6)	2835(2)	53(1)
C(12)	2645(6)	2170(5)	3299(3)	48(2)
C(14)	2427(6)	4583(4)	3776(4)	47(2)
C(15)	2761(5)	1228(4)	3605(3)	42(2)

C(16)	1443(6)	5181(3)	4157(3)	41(2)
C(17)	−338(5)	3016(4)	4708(3)	42(1)
C(18)	1899(6)	152(4)	3904(4)	55(2)
C(19)	−245(5)	1349(4)	4588(3)	44(2)
C(20)	−415(5)	3955(4)	4420(3)	41(1)
C(21)	924(7)	−19(4)	3877(4)	62(2)
C(22)	484(6)	5048(4)	4168(3)	42(2)
C(23)	2486(7)	3833(4)	3385(4)	53(2)
C(24)	−177(5)	617(4)	4199(3)	45(2)
N(2)	7715(5)	2481(4)	1350(3)	51(1)
N(4)	78(7)	7493(6)	3467(6)	100(3)
N(5)	451(6)	643(5)	2266(3)	65(2)
N(6)	2477(13)	7465(12)	5(7)	123(5)

Tab. 98: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[K(18\text{-Krone-6})]_2\text{KBiTe}_3 \cdot 6\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi(1)	21(1)	22(1)	21(1)	−1(1)	8(1)	0(1)
Te(1)	27(1)	22(1)	31(1)	−1(1)	16(1)	−1(1)
Te(2)	32(1)	22(1)	31(1)	−3(1)	18(1)	−1(1)
Te(3)	29(1)	21(1)	31(1)	2(1)	17(1)	1(1)
K(1)	28(1)	25(1)	28(1)	0(1)	13(1)	−4(1)
K(2)	30(1)	29(1)	24(1)	−1(1)	11(1)	0(1)
O(1)	31(2)	29(2)	26(2)	−1(1)	15(1)	1(2)
O(2)	31(2)	28(2)	29(2)	−2(1)	12(2)	−3(1)
O(3)	27(2)	24(1)	32(2)	−3(1)	13(2)	−3(1)
O(4)	36(2)	26(2)	40(2)	−3(1)	18(2)	−4(1)
O(5)	37(3)	25(2)	36(2)	9(1)	16(2)	5(2)
O(6)	32(2)	27(2)	39(3)	−8(1)	17(2)	−6(2)
C(1)	39(4)	34(2)	30(3)	−3(2)	18(3)	1(2)
C(2)	49(4)	24(2)	33(3)	−1(2)	18(3)	−9(2)
C(3)	29(3)	29(2)	31(3)	4(2)	13(3)	−3(2)
C(4)	32(3)	36(2)	23(3)	5(2)	15(3)	2(2)
C(5)	43(4)	22(2)	27(3)	−5(2)	12(3)	−7(2)
C(6)	51(4)	21(2)	34(3)	3(2)	21(3)	−1(2)
C(7)	37(4)	30(2)	33(3)	−4(2)	19(3)	4(2)
C(8)	41(4)	18(2)	37(3)	1(2)	19(3)	2(2)
C(9)	22(3)	31(2)	36(3)	−1(2)	10(2)	−6(2)
C(10)	28(3)	29(2)	41(3)	−3(2)	15(3)	−9(2)
C(11)	33(3)	35(2)	32(3)	3(2)	17(3)	−4(2)
C(13)	28(3)	38(3)	36(3)	2(2)	17(3)	1(2)
K(3)	27(1)	26(1)	28(1)	0(1)	14(1)	0(1)
O(7)	30(2)	39(2)	33(2)	6(1)	17(2)	0(2)
O(8)	41(3)	38(2)	48(3)	4(2)	29(2)	5(2)
O(9)	36(2)	30(2)	41(2)	3(2)	22(2)	−1(2)
O(10)	33(2)	33(2)	50(3)	−6(2)	17(2)	7(2)
O(11)	31(2)	37(2)	31(2)	−2(2)	13(2)	−1(2)
O(12)	39(3)	29(2)	60(3)	3(2)	25(2)	−2(2)
N(1)	35(3)	34(2)	33(2)	−3(2)	11(2)	−2(2)
N(3)	34(3)	79(4)	41(3)	−4(3)	16(2)	10(3)

C(12)	44(4)	61(3)	50(4)	−5(3)	33(4)	5(3)
C(14)	44(4)	37(3)	68(5)	9(3)	33(4)	−5(3)
C(15)	31(4)	47(3)	47(4)	−8(3)	18(3)	9(3)
C(16)	58(4)	27(2)	39(3)	−2(2)	27(3)	−5(2)
C(17)	31(4)	53(3)	46(4)	−8(3)	23(3)	−9(3)
C(18)	55(5)	27(2)	81(6)	−2(3)	32(4)	6(3)
C(19)	30(4)	52(3)	50(4)	18(3)	22(3)	−3(3)
C(20)	30(3)	48(3)	36(4)	−11(3)	11(3)	3(3)
C(21)	71(6)	25(2)	97(7)	−9(3)	47(5)	−8(3)
C(22)	60(5)	33(2)	41(4)	1(2)	31(3)	8(3)
C(23)	62(5)	47(3)	73(6)	15(3)	51(5)	4(3)
C(24)	36(4)	35(3)	59(4)	14(3)	20(3)	−5(2)
N(2)	51(4)	47(3)	65(4)	6(3)	37(3)	9(3)
N(4)	79(6)	71(4)	178(10)	−13(6)	85(7)	−6(5)
N(5)	49(4)	70(4)	55(4)	−15(3)	10(3)	3(3)
N(6)	155(12)	138(9)	139(12)	52(10)	120(11)	45(10)

Tab. 99: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[K(18\text{-Krone-6})]_2\text{KBiTe}_3 \cdot 6\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5822	1515	235	40
H(1B)	4610	1548	−108	40
H(2A)	2670	118	578	44
H(2B)	3118	−578	1134	44
H(3A)	5983	4055	1023	37
H(3B)	5589	4687	442	37
H(4A)	4740	3289	−121	36
H(4B)	5946	3176	230	36
H(5A)	6531	806	3946	40
H(5B)	7034	88	4492	40
H(6A)	4789	−99	1360	43
H(6B)	4195	−674	755	43
H(7A)	5278	133	479	39
H(7B)	5778	802	1048	39
H(8A)	5431	706	4296	39
H(8B)	4921	122	3692	39
H(9A)	7972	−733	4172	38
H(9B)	7596	−4	3635	38
H(10A)	2210	438	1486	40
H(10B)	1845	1068	908	40
H(11A)	1854	1958	1691	39
H(11B)	3059	1836	2058	39
H(13A)	6873	−1360	2985	40
H(13B)	8085	−1383	3359	40
H(12A)	3231	2276	3242	57
H(12B)	2025	2161	2911	57
H(14A)	3013	4518	4175	56
H(14B)	2452	5228	3628	56
H(15A)	2869	707	3389	51
H(15B)	3353	1254	4004	51

H(16A)	1456	5828	4007	49
H(16B)	2027	5124	4557	49
H(17A)	250	3020	5109	51
H(17B)	−954	2903	4734	51
H(18A)	2450	160	4315	66
H(18B)	2036	−370	3700	66
H(19A)	−880	1261	4597	52
H(19B)	329	1273	4990	52
H(20A)	−946	3921	4004	49
H(20B)	−604	4461	4610	49
H(21A)	365	44	3470	74
H(21B)	909	−675	4014	74
H(22A)	380	5596	4370	51
H(22B)	−93	5021	3764	51
H(23A)	1867	3851	2996	64
H(23B)	3074	3959	3333	64
H(24A)	−276	−30	4315	54
H(24B)	−712	730	3790	54
H(7)	3160(40)	3030(30)	5240(20)	14(12)
H(9)	110(40)	7560(30)	3850(20)	8(10)
H(17)	3100(80)	2070(70)	5170(50)	100(40)
H(25)	7930(90)	1340(70)	3630(50)	114
H(31)	8270(70)	2580(60)	1440(40)	80(30)
H(32)	2390(100)	7500(100)	190(60)	90
H(33)	3080(50)	7570(50)	310(30)	28(17)
H(37)	880(80)	7490(70)	3850(50)	100(30)
H(42)	−160(100)	250(80)	2170(50)	119
H(45)	−870(90)	1890(80)	2640(50)	119
H(47)	7520(100)	2830(90)	1400(60)	119
H(55)	−760(80)	3190(70)	2750(40)	80(30)
H(72)	−250(90)	2410(80)	2520(60)	130(40)
H(22)	2570(60)	2390(50)	5470(40)	70(20)

Tab. 100: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[K(18\text{-Krone-6})]_2\text{KBiTe}_3 \cdot 6\text{NH}_3$.

5.2.18 $\text{Rb}(18\text{-Krone-6})[\text{Rb}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{RbSbTe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	3527(1)	0	1230(1)	29(1)
Te(1)	2718(1)	0	−808(1)	38(1)
Te(2)	3272(1)	1521(1)	2699(1)	36(1)
Rb(1)	1920(1)	0	1979(1)	33(1)
Rb(2)	4168(1)	0	4899(1)	38(1)
Rb(3)	2500	2500	0	48(1)
O(1)	1756(4)	0	4655(9)	49(3)
O(2)	1481(3)	1717(6)	3387(9)	59(2)
O(3)	1356(3)	1782(8)	706(9)	74(3)
O(4)	1011(4)	0	−416(11)	75(5)

O(5)	5000	1676(9)	5000	66(4)
O(6)	4601(4)	998(7)	7175(8)	73(3)
C(1)	1637(5)	857(11)	5279(11)	68(4)
C(2)	1802(6)	1688(10)	4559(13)	70(4)
C(3)	1601(6)	2546(10)	2702(18)	85(6)
C(4)	3760(6)	2441(11)	-1476(19)	98(7)
C(5)	966(6)	1707(17)	-360(18)	119(9)
C(6)	1095(6)	856(19)	-1113(14)	120(9)
C(7)	4959(8)	2224(15)	6090(30)	175(17)
C(8)	5037(6)	-1630(20)	7190(20)	175(17)
C(9)	4610(11)	433(18)	8244(14)	230(20)
N(1)	3107(6)	0	5874(13)	78(6)
N(2)	546(6)	0	2540(20)	115(8)
N(3)	-120(30)	0	4610(40)	111(19)

Tab. 101: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Rb}(18\text{-Krone-6})[\text{Rb}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{RbSbTe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sb(1)	24(1)	30(1)	34(1)	0	4(1)	0
Te(1)	31(1)	53(1)	30(1)	0	4(1)	0
Te(2)	44(1)	30(1)	35(1)	-2(1)	6(1)	1(1)
Rb(1)	31(1)	35(1)	36(1)	0	9(1)	0
Rb(2)	33(1)	45(1)	33(1)	0	-1(1)	0
Rb(3)	39(1)	49(1)	60(1)	24(1)	17(1)	17(1)
O(1)	43(6)	81(9)	27(5)	0	11(5)	0
O(2)	68(5)	38(6)	81(6)	-12(5)	43(5)	-7(4)
O(3)	35(4)	108(9)	85(6)	57(6)	30(4)	39(5)
O(4)	24(5)	150(15)	50(7)	0	6(5)	0
O(5)	24(5)	39(8)	134(12)	0	6(6)	0
O(6)	109(8)	49(6)	50(5)	-9(5)	-35(5)	26(5)
C(1)	69(8)	102(13)	37(7)	-32(8)	18(6)	-28(8)
C(2)	78(9)	61(10)	80(10)	-45(8)	38(8)	-27(8)
C(3)	60(9)	34(8)	176(18)	15(10)	68(11)	14(7)
C(4)	63(9)	60(10)	190(19)	72(12)	85(12)	53(8)
C(5)	49(8)	200(30)	108(14)	96(16)	17(9)	48(12)
C(6)	40(8)	260(30)	56(10)	72(14)	-4(7)	6(12)
C(7)	82(14)	81(15)	400(50)	-140(20)	160(20)	-65(12)
C(8)	20(7)	290(40)	200(30)	230(30)	-8(12)	7(14)
C(9)	380(40)	270(40)	31(7)	-4(13)	12(13)	270(40)
N(1)	48(9)	145(19)	39(8)	0	-1(7)	0
N(2)	39(9)	170(20)	135(18)	0	25(11)	0
N(3)	130(60)	110(30)	90(50)	0	40(40)	0

Tab. 102: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Rb}(18\text{-Krone-6})[\text{Rb}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{RbSbTe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1838	865	6127	82
H(1B)	1244	890	5341	82
H(2A)	1753	2282	5015	84
H(2B)	2190	1632	4456	84
H(3A)	1987	2535	2566	102
H(3B)	1540	3124	3178	102
H(4A)	3708	1837	-1046	118
H(4B)	4144	2475	-1619	118
H(5A)	970	2289	-864	143
H(5B)	600	1636	-114	143
H(6A)	855	850	-1915	144
H(6B)	1476	888	-1279	144
H(7A)	4597	2527	6012	211
H(7B)	5236	2731	6163	211
H(8A)	5061	-2031	7943	210
H(8B)	5380	-1268	7223	210
H(9A)	4935	629	8813	273
H(9B)	4292	629	8640	273
H(1A)	1838	865	6127	82

Tab. 103: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Rb}(18\text{-Krone-6})[\text{Rb}_2(18\text{-K-6})]_{0,5}\text{RbSbTe}_3 \cdot 2,5\text{NH}_3$.

5.2.19 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_2$

Atom	x	y	z	U(eq)
Se(1)	3211(2)	8015(1)	3422(1)	36(1)
Se(2)	5085(2)	6958(1)	1598(1)	37(1)
Li(1)	1450(30)	4004(19)	3153(19)	36(4)
N(1)	4319(16)	3965(10)	3802(10)	37(2)
N(2)	1564(18)	4703(11)	1370(10)	42(3)
N(3)	-753(17)	5938(11)	3695(10)	42(2)
N(4)	463(17)	2144(10)	3722(10)	41(2)
Li(2)	6840(40)	10930(20)	1890(20)	43(5)
N(5)	9099(17)	9061(11)	1205(11)	43(3)
N(6)	6939(18)	10196(11)	3659(10)	41(2)
N(7)	4012(17)	11007(11)	1292(10)	38(2)
N(8)	7487(16)	12914(10)	1197(9)	37(2)

Tab. 104: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_2$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Se(1)	36(1)	34(1)	38(1)	4(1)	−6(1)	−10(1)
Se(2)	39(1)	35(1)	35(1)	2(1)	−7(1)	−11(1)
Li(1)	40(10)	29(8)	35(12)	0(8)	−1(9)	−8(7)
N(1)	41(5)	34(5)	35(7)	1(4)	−6(5)	−8(4)
N(2)	47(6)	41(5)	38(7)	2(4)	−7(5)	−14(4)
N(3)	43(6)	43(5)	38(7)	−2(5)	−2(5)	−9(4)
N(4)	45(6)	35(5)	46(7)	2(4)	−10(5)	−14(4)
Li(2)	48(12)	56(12)	31(13)	5(9)	−7(10)	−25(10)
N(5)	42(5)	37(5)	51(8)	2(5)	−11(5)	−13(4)
N(6)	47(6)	43(5)	36(7)	7(4)	−16(5)	−15(4)
N(7)	44(6)	41(5)	31(6)	5(4)	−14(5)	−12(4)
N(8)	36(5)	38(5)	35(6)	2(4)	−1(5)	−7(4)

Tab. 105: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_2$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	4466	4885	3725	56
H(1B)	5452	3339	3389	56
H(1C)	4288	3655	4574	56
H(2A)	207	5200	1182	63
H(2B)	2115	3907	923	63
H(2C)	2416	5305	1230	63
H(3A)	−945	5911	4495	63
H(3B)	−2033	6050	3405	63
H(3C)	−255	6708	3427	63
H(4A)	−170	2248	4472	62
H(4B)	1629	1327	3697	62
H(4C)	−500	2053	3243	62
H(5A)	8652	8258	1432	65
H(5B)	10397	8941	1478	65
H(5C)	9233	9167	407	65
H(6A)	6461	10983	4119	61
H(6B)	8318	9683	3796	61
H(6C)	6079	9603	3832	61
H(7A)	3721	10141	1490	57
H(7B)	4109	11160	496	57
H(7C)	2934	11756	1621	57
H(8A)	7311	13037	416	56
H(8B)	8866	12860	1304	56
H(8C)	6557	13690	1577	56

Tab. 106: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_2$.

5.2.20 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)
Se(1)	14709(1)	5661(1)	10141(1)	23(1)
Se(2)	13671(1)	6250(1)	8740(1)	31(1)
Se(3)	12699(1)	5490(1)	7795(1)	30(1)
Se(4)	9275(1)	6101(1)	5686(1)	28(1)
Se(5)	8847(1)	6472(1)	3657(1)	36(1)
Se(6)	7916(1)	5784(1)	2269(1)	25(1)
Se(7)	11008(1)	6856(1)	2647(1)	31(1)
Se(8)	10991(1)	7941(1)	1907(1)	26(1)
Se(9)	11181(1)	7930(1)	181(1)	28(1)
N(1)	12837(4)	7091(4)	12406(7)	30(2)
N(2)	13277(4)	5815(4)	11087(7)	33(2)
N(3)	12814(5)	7485(4)	9856(8)	44(2)
N(4)	14439(4)	7097(3)	11947(7)	30(2)
N(5)	12161(4)	7299(4)	6430(8)	36(2)
N(6)	11386(4)	8427(3)	7474(7)	28(2)
N(7)	11115(5)	6776(3)	7751(7)	38(2)
N(8)	10372(4)	7558(3)	4985(7)	35(2)
N(9)	9444(4)	2998(4)	4424(7)	37(2)
N(10)	8075(4)	3901(4)	2455(7)	34(2)
N(11)	7773(4)	3160(4)	4535(7)	34(2)
N(12)	9108(4)	4235(3)	5783(7)	30(2)
N(13)	10961(4)	5005(3)	2776(7)	30(2)
N(14)	11452(4)	4198(4)	5524(7)	34(2)
N(15)	9681(4)	4735(4)	3622(8)	35(2)
N(16)	10924(4)	5853(4)	5086(7)	35(2)
N(17)	7383(4)	4726(4)	-363(7)	38(2)
N(18)	6309(4)	5279(3)	-3094(6)	26(2)
N(19)	5549(4)	4534(3)	-1448(6)	24(1)
N(20)	6247(4)	6012(3)	-526(6)	27(2)
N(21)	14241(4)	6207(4)	4338(7)	37(2)
N(22)	14109(4)	7264(4)	6595(7)	34(2)
N(23)	12767(4)	6034(4)	4812(7)	34(2)
N(24)	14444(6)	5723(4)	6846(8)	53(2)
Li(1)	13332(8)	6841(6)	11317(14)	29(3)
Li(2)	11268(8)	7494(7)	6681(13)	29(3)
Li(3)	8588(7)	3611(7)	4271(13)	27(3)
Li(4)	10774(7)	4902(7)	4266(14)	30(3)
Li(5)	6373(8)	5147(6)	-1355(14)	29(3)
Li(6)	13826(8)	6396(6)	5556(13)	26(3)

Tab. 107: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Se(1)	22(1)	24(1)	25(1)	0(1)	12(1)	0(1)
Se(2)	26(1)	16(1)	34(1)	6(1)	-2(1)	1(1)
Se(3)	26(1)	35(1)	27(1)	0(1)	11(1)	-2(1)
Se(4)	29(1)	27(1)	25(1)	-2(1)	12(1)	-3(1)
Se(5)	41(1)	31(1)	31(1)	3(1)	12(1)	-13(1)
Se(6)	24(1)	30(1)	21(1)	-1(1)	11(1)	-2(1)
Se(7)	37(1)	30(1)	30(1)	8(1)	19(1)	2(1)
Se(8)	32(1)	22(1)	26(1)	-3(1)	15(1)	1(1)
Se(9)	28(1)	33(1)	28(1)	10(1)	17(1)	4(1)
N(1)	29(4)	36(4)	27(4)	3(3)	15(3)	2(3)
N(2)	36(4)	36(4)	36(4)	-5(3)	24(4)	-7(3)
N(3)	45(5)	56(5)	36(5)	2(4)	23(4)	0(4)
N(4)	31(4)	31(3)	26(4)	2(3)	13(3)	3(3)
N(5)	41(5)	32(4)	40(5)	3(3)	23(4)	5(3)
N(6)	28(4)	26(3)	29(4)	-2(3)	14(3)	-8(3)
N(7)	66(6)	26(3)	28(4)	0(3)	26(4)	-5(4)
N(8)	36(4)	23(3)	39(5)	-1(3)	12(4)	-5(3)
N(9)	30(4)	44(4)	33(4)	1(3)	12(4)	13(4)
N(10)	29(4)	28(3)	41(5)	8(3)	12(4)	-3(3)
N(11)	31(4)	43(4)	32(4)	-6(3)	19(4)	-2(3)
N(12)	35(4)	28(3)	39(5)	-9(3)	27(4)	-14(3)
N(13)	38(4)	25(3)	33(4)	1(3)	21(4)	4(3)
N(14)	39(4)	31(4)	28(4)	-1(3)	13(3)	2(3)
N(15)	41(5)	33(4)	39(4)	2(3)	26(4)	-4(3)
N(16)	35(4)	38(4)	35(4)	4(3)	19(4)	-2(3)
N(17)	38(4)	45(4)	21(4)	-4(3)	6(3)	19(4)
N(18)	28(4)	30(3)	19(4)	-6(3)	9(3)	-3(3)
N(19)	24(4)	22(3)	25(4)	3(3)	11(3)	4(3)
N(20)	29(4)	34(4)	17(3)	6(3)	11(3)	2(3)
N(21)	41(5)	40(4)	36(5)	12(3)	23(4)	14(4)
N(22)	41(5)	34(4)	30(4)	-5(3)	19(4)	-3(3)
N(23)	35(4)	33(4)	36(4)	-4(3)	20(4)	4(3)
N(24)	85(7)	38(4)	29(4)	10(4)	22(5)	19(5)
Li(1)	33(8)	26(6)	35(8)	2(6)	21(7)	13(6)
Li(2)	25(8)	30(7)	32(8)	1(6)	14(7)	4(6)
Li(3)	26(7)	32(7)	27(8)	-7(6)	14(6)	1(6)
Li(4)	21(7)	29(7)	33(8)	9(6)	6(6)	1(6)
Li(5)	41(8)	24(6)	34(8)	-8(6)	27(7)	6(6)
Li(6)	36(8)	7(5)	33(8)	5(5)	15(7)	8(5)

Tab. 108: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	13093	7424	12935	44
H(1B)	12828	6722	12834	44
H(1C)	12377	7233	11919	44
H(2A)	12920	5712	10326	50

H(2B)	13177	5620	11658	50
H(2C)	13708	5659	11175	50
H(3A)	12627	7246	9147	66
H(3B)	13136	7793	9854	66
H(3C)	12450	7702	9923	66
H(4A)	14649	6789	11668	44
H(4B)	14673	7100	12779	44
H(4C)	14469	7512	11663	44
H(5A)	12056	7400	5647	54
H(5B)	12279	6856	6576	54
H(5C)	12540	7554	6955	54
H(6A)	11775	8640	7486	42
H(6B)	11454	8379	8252	42
H(6C)	10980	8676	7033	42
H(7A)	10792	6463	7261	57
H(7B)	10941	6976	8222	57
H(7C)	11545	6573	8240	57
H(8A)	10488	7406	4404	52
H(8B)	10225	7994	4826	52
H(8C)	10008	7303	4977	52
H(9A)	9274	2578	4145	55
H(9B)	9786	2974	5222	55
H(9C)	9644	3176	3972	55
H(10A)	8058	4358	2407	51
H(10B)	7617	3734	2085	51
H(10C)	8325	3740	2073	51
H(11A)	7349	3177	3827	50
H(11B)	7722	3382	5133	50
H(11C)	7892	2723	4759	50
H(12A)	9102	4665	5530	45
H(12B)	9574	4097	6235	45
H(12C)	8875	4215	6248	45
H(13A)	11446	5023	3034	46
H(13B)	10751	5391	2370	46
H(13C)	10768	4648	2266	46
H(14A)	11201	3965	5836	50
H(14B)	11832	4413	6140	50
H(14C)	11620	3908	5146	50
H(15A)	9615	4338	3922	52
H(15B)	9458	4718	2791	52
H(15C)	9489	5075	3869	52
H(16A)	10636	5892	5454	52
H(16B)	10805	6177	4505	52
H(16C)	11396	5901	5656	52
H(17A)	7352	4368	69	57
H(17B)	7691	5037	162	57
H(17C)	7553	4586	-882	57
H(18A)	6711	5103	-3094	39
H(18B)	6280	5726	-3272	39

H(18C)	5908	5066	−3666	39
H(19A)	5737	4132	−1086	36
H(19B)	5223	4465	−2244	36
H(19C)	5326	4735	−1053	36
H(20A)	6655	6084	192	40
H(20B)	5863	5961	−376	40
H(20C)	6169	6371	−1030	40
H(21A)	14723	6301	4708	55
H(21B)	14008	6470	3664	55
H(21C)	14171	5766	4113	55
H(22A)	14158	7172	7351	52
H(22B)	13758	7579	6225	52
H(22C)	14536	7422	6668	52
H(23A)	12750	5610	4522	50
H(23B)	12469	6307	4189	50
H(23C)	12621	6028	5399	50
H(24A)	14427	5320	6487	79
H(24B)	14274	5675	7398	79
H(24C)	14910	5872	7235	79

Tab. 109: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_3$.

5.2.21 [K(18-Krone-6)]₂Te₂

Atom	x	y	z	U(eq)
Te(1)	291(1)	1980(1)	3270(1)	26(1)
K(1)	1133(1)	−96(1)	2314(1)	14(1)
O(1)	2238(3)	247(5)	3808(3)	31(1)
O(2)	2029(2)	2464(6)	2678(3)	31(1)
O(3)	1538(3)	1451(6)	1167(3)	33(1)
O(4)	770(3)	−1278(6)	829(3)	34(1)
O(5)	996(3)	−3538(6)	1924(3)	36(1)
O(6)	1473(3)	−2459(6)	3411(3)	37(1)
C(1)	2335(4)	1876(8)	3954(4)	32(2)
C(2)	2541(4)	2578(8)	3383(4)	32(2)
C(3)	2160(4)	3216(8)	2113(4)	33(2)
C(4)	1602(4)	3047(8)	1399(4)	35(2)
C(5)	993(4)	1242(9)	501(4)	36(2)
C(6)	925(4)	−446(9)	296(4)	37(2)
C(7)	655(4)	−2894(8)	664(5)	40(2)
C(8)	466(4)	−3630(9)	1236(5)	42(2)
C(9)	855(5)	−4270(11)	2490(5)	49(2)
C(10)	1403(5)	−4063(9)	3223(5)	45(2)
C(11)	1927(4)	−2185(8)	4126(4)	36(2)
C(12)	1979(4)	−468(8)	4291(4)	34(2)

Tab. 110: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Te(1)	20(1)	32(1)	21(1)	1(1)	3(1)	2(1)
K(1)	10(1)	17(1)	14(1)	2(1)	2(1)	3(1)
O(1)	30(3)	34(2)	26(2)	1(2)	8(2)	1(2)
O(2)	23(3)	36(2)	28(3)	5(2)	6(2)	0(2)
O(3)	25(3)	38(2)	30(3)	4(2)	4(2)	−1(2)
O(4)	33(3)	34(2)	33(3)	−1(2)	10(2)	3(2)
O(5)	25(3)	37(2)	40(3)	3(2)	7(2)	−7(2)
O(6)	34(3)	35(2)	38(3)	6(2)	11(2)	7(2)
C(1)	26(4)	36(4)	28(4)	−5(3)	6(3)	4(3)
C(2)	19(4)	35(3)	35(4)	−4(3)	2(3)	0(3)
C(3)	26(4)	34(3)	35(4)	1(3)	10(3)	−6(3)
C(4)	32(5)	38(4)	31(4)	10(3)	7(4)	6(3)
C(5)	26(4)	48(4)	27(4)	9(3)	4(3)	1(3)
C(6)	28(4)	56(4)	23(3)	−5(3)	5(3)	3(3)
C(7)	27(4)	40(4)	37(4)	−9(3)	−5(3)	5(3)
C(8)	23(4)	38(4)	54(5)	−1(3)	1(4)	3(3)
C(9)	41(5)	53(5)	51(5)	2(4)	16(4)	−19(4)
C(10)	59(6)	36(4)	43(5)	6(3)	24(4)	−6(4)
C(11)	40(5)	38(4)	32(4)	11(3)	16(4)	9(3)
C(12)	35(4)	42(4)	22(3)	10(3)	8(3)	13(3)

Tab. 111: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[K(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2663	2045	4452	38
H(1B)	1939	2369	3930	38
H(2A)	2658	3678	3503	39
H(2B)	2914	2019	3376	39
H(3A)	2537	2748	2072	39
H(3B)	2247	4328	2234	39
H(4A)	1215	3389	1460	42
H(4B)	1660	3707	1020	42
H(5A)	1039	1857	102	43
H(5B)	612	1606	569	43
H(6A)	587	−584	−198	44
H(6B)	1324	−845	285	44
H(7A)	1040	−3397	662	48
H(7B)	314	−3026	172	48
H(8A)	100	−3079	1266	51
H(8B)	347	−4726	1107	51
H(9A)	777	−5388	2380	59
H(9B)	470	−3808	2512	59
H(10A)	1324	−4656	3607	54
H(10B)	1795	−4460	3192	54
H(11A)	2342	−2589	4166	44
H(11B)	1805	−2737	4489	44

H(12A)	1558	−30	4202	41
H(12B)	2259	−283	4810	41

Tab. 112: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$.

5.2.22 $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)
Te(1)	8587(1)	2279(1)	2807(1)	27(1)
Te(2)	10942(1)	2769(1)	2716(1)	26(1)
Rb(1)	11592(1)	1550(1)	2814(1)	22(1)
O(1)	9729(4)	722(1)	2281(3)	24(1)
O(2)	11222(4)	694(1)	3919(3)	24(1)
O(3)	13958(4)	975(1)	3853(3)	22(1)
O(4)	14675(4)	1625(1)	2579(3)	24(1)
O(5)	13118(4)	1669(1)	952(3)	23(1)
O(6)	10485(4)	1359(1)	984(3)	26(1)
C(1)	9136(7)	608(2)	3130(5)	30(2)
C(2)	10194(7)	384(2)	3697(4)	29(2)
C(3)	12279(6)	501(2)	4439(4)	24(1)
C(4)	13285(7)	851(2)	4661(4)	29(2)
C(5)	14980(7)	1293(2)	4019(5)	25(1)
C(6)	15626(6)	1403(2)	3123(5)	25(1)
C(7)	15205(7)	1759(2)	1717(5)	28(2)
C(8)	14133(6)	1985(2)	1182(4)	24(1)
C(9)	12074(7)	1863(2)	425(5)	28(2)
C(10)	11089(6)	1512(2)	185(4)	26(1)
C(11)	9479(7)	1036(2)	814(5)	31(2)
C(12)	8793(7)	926(2)	1694(5)	26(1)
Rb(2)	7882(1)	3515(1)	2912(1)	23(1)
O(7)	8998(5)	3676(1)	1085(3)	28(1)
O(8)	9778(4)	4327(1)	2340(3)	24(1)
O(9)	8262(4)	4401(1)	3955(3)	26(1)
O(10)	5557(4)	4127(1)	3856(3)	23(1)
O(11)	4838(4)	3446(1)	2638(3)	24(1)
O(12)	6401(4)	3361(1)	1048(3)	25(1)
C(13)	10053(7)	3982(2)	900(5)	28(2)
C(14)	10728(7)	4101(2)	1791(5)	31(2)
C(15)	10343(7)	4453(2)	3182(5)	30(2)
C(16)	9303(7)	4699(2)	3713(4)	30(2)
C(17)	7244(6)	4610(2)	4454(4)	26(1)
C(18)	6173(7)	4276(2)	4683(5)	29(2)
C(19)	4484(7)	3826(2)	4041(5)	31(2)
C(20)	3870(7)	3694(2)	3145(5)	35(2)
C(21)	4301(7)	3297(2)	1796(5)	29(2)
C(22)	5370(7)	3053(2)	1296(5)	29(2)
C(23)	7445(7)	3155(2)	541(5)	29(2)
C(24)	8432(7)	3503(2)	275(4)	27(1)
N(1)	13245(8)	682(2)	1757(5)	37(2)

N(2)	11797(8)	1986(2)	4835(5)	41(2)
N(3)	7724(10)	3041(2)	4884(6)	45(2)
N(4)	15994(8)	141(2)	4000(6)	50(2)
N(5)	6464(11)	4402(2)	1552(7)	46(2)
N(6)	3943(7)	5041(2)	3275(5)	43(2)
N(7)	4798(9)	2526(2)	3843(5)	48(2)

Tab. 113: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Te(1)	23(1)	24(1)	34(1)	0(1)	3(1)	−2(1)
Te(2)	24(1)	23(1)	30(1)	0(1)	0(1)	−2(1)
Rb(1)	26(1)	22(1)	17(1)	−1(1)	0(1)	0(1)
O(1)	23(3)	36(2)	13(3)	−1(2)	3(2)	0(2)
O(2)	28(3)	25(2)	18(3)	3(2)	−1(2)	−10(1)
O(3)	21(3)	28(2)	17(3)	1(2)	−1(2)	−1(1)
O(4)	24(3)	26(2)	22(3)	0(2)	1(2)	−2(1)
O(5)	29(3)	22(2)	19(3)	4(1)	−3(2)	−3(1)
O(6)	28(3)	32(2)	17(3)	2(2)	−1(2)	−10(2)
C(1)	29(5)	41(3)	19(4)	6(2)	2(3)	−12(2)
C(2)	45(5)	26(2)	15(4)	0(2)	−3(3)	−9(2)
C(3)	27(4)	32(2)	14(4)	4(2)	−1(3)	−1(2)
C(4)	45(5)	28(2)	15(4)	4(2)	−5(3)	1(2)
C(5)	25(4)	30(2)	21(4)	−1(2)	−4(3)	−6(2)
C(6)	18(4)	30(2)	26(4)	−2(2)	2(3)	−2(2)
C(7)	28(4)	30(2)	25(4)	−6(2)	7(3)	−12(2)
C(8)	23(4)	27(2)	22(4)	3(2)	5(3)	−12(2)
C(9)	37(5)	27(2)	20(4)	5(2)	3(3)	3(2)
C(10)	19(4)	35(3)	23(4)	−1(2)	0(3)	−1(2)
C(11)	42(5)	27(2)	25(4)	0(2)	−11(3)	−4(2)
C(12)	19(4)	34(3)	24(4)	−8(2)	−4(3)	2(2)
Rb(2)	26(1)	25(1)	18(1)	2(1)	−1(1)	−1(1)
O(7)	35(3)	35(2)	14(3)	−3(2)	4(2)	−7(2)
O(8)	20(3)	34(2)	20(3)	−1(2)	−2(2)	−3(2)
O(9)	32(3)	25(2)	20(3)	1(1)	0(2)	−5(2)
O(10)	24(3)	35(2)	10(3)	2(2)	0(2)	−3(2)
O(11)	21(3)	30(2)	21(3)	−4(2)	−1(2)	0(2)
O(12)	29(3)	22(2)	23(3)	0(1)	3(2)	−4(1)
C(13)	31(4)	27(2)	24(4)	6(2)	7(3)	−4(2)
C(14)	24(4)	38(3)	30(5)	5(3)	2(3)	4(2)
C(15)	26(4)	39(3)	24(4)	4(2)	−2(3)	−6(2)
C(16)	46(5)	32(3)	13(4)	−3(2)	1(3)	−13(2)
C(17)	30(4)	26(2)	21(4)	−4(2)	−1(3)	−1(2)
C(18)	34(5)	36(3)	15(4)	−1(2)	−1(3)	−1(2)
C(19)	26(4)	36(3)	32(5)	2(2)	8(3)	−12(2)
C(20)	32(5)	36(3)	36(5)	3(3)	−2(3)	−2(2)
C(21)	33(5)	36(3)	19(4)	−1(2)	−4(3)	−5(2)
C(22)	37(5)	26(2)	22(4)	4(2)	−2(3)	−14(2)
C(23)	38(5)	34(3)	13(4)	−7(2)	−1(3)	2(2)
C(24)	30(4)	34(3)	15(4)	−2(2)	−2(3)	0(2)

N(1)	51(5)	34(3)	26(4)	−9(2)	0(3)	10(2)
N(2)	61(5)	26(2)	36(5)	−1(2)	−3(4)	3(3)
N(3)	67(6)	28(3)	39(5)	−3(3)	1(4)	−7(3)
N(4)	52(5)	50(3)	48(6)	19(3)	7(4)	11(3)
N(5)	47(7)	29(3)	64(6)	−1(3)	−2(5)	5(3)
N(6)	48(5)	44(3)	36(5)	3(3)	1(3)	9(3)
N(7)	86(7)	38(3)	21(4)	2(3)	−5(4)	2(3)

Tab. 114: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8369	408	3031	36
H(1B)	8812	875	3440	36
H(2A)	9792	267	4257	34
H(2B)	10581	135	3357	34
H(3A)	12708	263	4089	29
H(3B)	11920	373	5002	29
H(4A)	12829	1110	4923	35
H(4B)	13938	740	5111	35
H(5A)	15656	1173	4444	30
H(5B)	14589	1560	4290	30
H(6A)	16417	1593	3224	30
H(6B)	15922	1131	2818	30
H(7A)	15530	1500	1382	33
H(7B)	15967	1962	1813	33
H(8A)	13740	2226	1543	29
H(8B)	14514	2112	625	29
H(9A)	12447	1994	−131	34
H(9B)	11631	2098	775	34
H(10A)	10399	1631	−230	31
H(10B)	11548	1267	−124	31
H(11A)	9891	769	557	38
H(11B)	8818	1150	372	38
H(12A)	8445	1197	1976	31
H(12B)	8032	726	1578	31
H(13A)	9684	4249	609	33
H(13B)	10710	3848	486	33
H(14A)	11039	3831	2103	37
H(14B)	11512	4291	1680	37
H(15A)	11131	4643	3083	36
H(15B)	10637	4190	3521	36
H(16A)	9714	4826	4264	36
H(16B)	8932	4941	3343	36
H(17A)	6849	4852	4093	31
H(17B)	7624	4737	5016	31
H(18A)	6578	4024	5008	34
H(18B)	5494	4411	5078	34
H(19A)	3806	3969	4425	38
H(19B)	4831	3565	4362	38
H(20A)	3064	3513	3248	42

H(20B)	3601	3958	2801	42
H(21A)	3990	3550	1433	35
H(21B)	3528	3101	1903	35
H(22A)	5751	2819	1685	34
H(22B)	4987	2914	747	34
H(23A)	7067	3013	–6	34
H(23B)	7893	2928	913	34
H(24A)	9140	3375	–107	32
H(24B)	7978	3738	–71	32
H(10)	15680(50)	352(13)	3640(40)	0(11)
H(16)	3670(60)	4999(14)	2680(40)	9(14)
H(17)	4200(60)	4760(16)	3530(40)	23(15)
H(1)	13400(60)	667(14)	2310(40)	6(14)
H(4)	12520(80)	2210(20)	4720(50)	38(19)
H(11)	16310(80)	191(19)	4680(50)	50(20)
H(5)	11490(90)	1930(20)	5480(70)	60(20)
H(13)	6540(90)	4110(30)	1350(70)	60(20)
H(14)	5890(110)	4380(30)	1700(90)	60(40)
H(7)	7120(80)	2910(20)	4900(50)	20(20)
H(19)	4010(90)	2420(20)	3410(70)	50(20)
H(12)	15330(90)	–170(20)	4050(50)	80(30)
H(6)	11290(90)	2160(20)	4600(60)	40(20)
H(15)	7490(100)	4460(20)	1690(60)	50(20)
H(2)	12430(70)	660(19)	1960(60)	40(20)
H(18)	4580(80)	5244(19)	3360(50)	60(30)
H(8)	8150(110)	3080(30)	5510(90)	80(30)
H(20)	5250(130)	2320(40)	3790(100)	120(50)
H(21)	4820(110)	2720(30)	3470(90)	90(40)
H(9)	8090(80)	2850(20)	4720(60)	40(20)
H(3)	13170(70)	910(20)	1800(60)	50(30)

Tab. 115: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$.

5.2.23 $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]\text{TePh} \cdot 2\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)
Te(1)	7428(1)	7637(1)	8566(1)	32(1)
K(1)	7719(1)	3896(1)	11202(1)	29(1)
C(1)	7114(4)	8499(2)	9566(3)	29(1)
C(2)	7204(4)	8389(2)	10649(3)	32(1)
C(3)	6993(4)	8958(3)	11295(3)	38(1)
C(4)	6705(4)	9654(3)	10884(4)	40(1)
C(5)	6622(4)	9780(3)	9828(4)	38(1)
C(6)	6827(4)	9210(2)	9169(3)	30(1)
O(1)	6716(3)	2629(2)	10108(2)	34(1)
O(2)	8045(3)	2501(2)	12275(2)	30(1)
O(3)	9450(3)	3745(2)	13209(2)	32(1)
O(4)	8653(3)	5125(2)	12388(2)	30(1)

O(5)	7482(3)	5254(2)	10203(2)	30(1)
O(6)	6008(3)	4065(2)	9256(2)	31(1)
C(7)	6593(5)	2012(2)	10754(4)	37(1)
C(8)	7856(5)	1916(2)	11534(4)	39(1)
C(9)	9239(4)	2450(3)	13062(4)	38(1)
C(10)	9332(4)	3095(3)	13783(3)	36(1)
C(11)	9591(5)	4373(3)	13856(3)	38(1)
C(12)	9769(4)	5035(3)	13221(3)	36(1)
C(13)	8759(4)	5767(2)	11783(4)	36(1)
C(14)	7562(4)	5849(2)	10929(4)	35(1)
C(15)	6427(4)	5335(2)	9302(3)	33(1)
C(16)	6319(4)	4659(3)	8651(3)	35(1)
C(17)	5762(4)	3399(3)	8661(3)	35(1)
C(18)	5516(4)	2804(2)	9379(4)	35(1)
N(1)	5787(4)	3633(3)	12414(4)	40(1)
N(2)	10306(4)	3980(3)	10884(4)	45(1)

Tab. 116: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[K(18\text{-Krone-6})]\text{TePh} \cdot 2\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Te(1)	36(1)	27(1)	34(1)	−1(1)	7(1)	0(1)
K(1)	30(1)	25(1)	29(1)	2(1)	4(1)	−1(1)
C(1)	22(2)	34(2)	29(2)	−1(2)	3(2)	−2(2)
C(2)	26(2)	35(2)	33(2)	0(2)	3(2)	−7(2)
C(3)	30(2)	55(3)	29(2)	−2(2)	9(2)	−9(2)
C(4)	35(2)	45(3)	41(2)	−14(2)	10(2)	−1(2)
C(5)	34(2)	32(2)	48(3)	−1(2)	10(2)	0(2)
C(6)	32(2)	26(2)	33(2)	5(2)	8(2)	1(2)
O(1)	34(2)	29(2)	39(2)	0(1)	10(1)	−3(1)
O(2)	32(1)	25(2)	36(2)	4(1)	9(1)	6(1)
O(3)	34(2)	33(2)	28(1)	3(1)	7(1)	3(1)
O(4)	30(1)	27(2)	31(1)	−3(1)	3(1)	−2(1)
O(5)	32(2)	26(2)	32(1)	3(1)	4(1)	3(1)
O(6)	33(2)	33(2)	26(1)	−2(1)	5(1)	−1(1)
C(7)	50(3)	22(2)	41(2)	−5(2)	13(2)	−4(2)
C(8)	52(3)	23(2)	48(3)	4(2)	22(2)	7(2)
C(9)	34(2)	37(3)	45(2)	13(2)	12(2)	8(2)
C(10)	27(2)	44(3)	34(2)	9(2)	5(2)	6(2)
C(11)	39(2)	46(3)	26(2)	−7(2)	3(2)	4(2)
C(12)	31(2)	39(3)	35(2)	−9(2)	1(2)	−3(2)
C(13)	39(2)	24(2)	46(2)	−4(2)	17(2)	−7(2)
C(14)	36(2)	28(2)	40(2)	−1(2)	8(2)	3(2)
C(15)	32(2)	33(2)	34(2)	10(2)	7(2)	2(2)
C(16)	34(2)	44(3)	28(2)	4(2)	6(2)	−2(2)
C(17)	31(2)	39(3)	33(2)	−8(2)	4(2)	2(2)
C(18)	29(2)	34(3)	41(2)	−12(2)	7(2)	−3(2)
N(1)	31(2)	39(2)	48(2)	6(2)	9(2)	7(2)
N(2)	40(2)	47(3)	51(3)	2(2)	19(2)	13(2)

Tab. 117: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[K(18\text{-Krone-6})]\text{TePh} \cdot 2\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(2)	7412	7918	10944	38
H(3)	7045	8871	12024	45
H(4)	6566	10041	11331	48
H(5)	6425	10256	9546	46
H(6)	6771	9303	8442	36
H(7A)	6386	1569	10311	45
H(7B)	5875	2094	11122	45
H(8A)	7851	1446	11909	47
H(8B)	8585	1905	11165	47
H(9A)	9996	2444	12724	46
H(9B)	9249	1993	13470	46
H(10A)	8539	3122	14075	43
H(10B)	10105	3042	14379	43
H(11A)	10360	4316	14453	46
H(11B)	8803	4435	14147	46
H(12A)	9892	5473	13678	44
H(12B)	10559	4975	12931	44
H(13A)	9538	5728	11473	43
H(13B)	8870	6201	12247	43
H(14A)	6777	5853	11233	42
H(14B)	7593	6317	10555	42
H(15A)	6589	5761	8880	40
H(15B)	5599	5420	9529	40
H(16A)	5624	4718	7999	42
H(16B)	7158	4564	8447	42
H(17A)	6528	3274	8367	42
H(17B)	4989	3459	8066	42
H(18A)	4856	2967	9767	42
H(18B)	5170	2367	8960	42
H(4)	10710(50)	3600(30)	10780(40)	40(14)
H(1)	5000(50)	3340(30)	12110(40)	38(13)
H(2)	5530(60)	3950(40)	12880(50)	54(16)
H(3)	6390(50)	3390(30)	12710(40)	34(14)
H(5)	10660(70)	4290(40)	10580(60)	80(20)
H(6)	10480(70)	4090(40)	11590(60)	70(20)

Tab. 118: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[K(18\text{-Krone-6})]TePh \cdot 2NH_3$.

5.2.24 $K_5Pb_9(OH) \cdot 11NH_3$

Atom	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	4021(1)	0	605(1)	31(1)
Pb(2)	2408(1)	1038(1)	3210(1)	29(1)
Pb(3)	3927(1)	1405(1)	2174(1)	30(1)
Pb(4)	3935(1)	0	3740(1)	32(1)
Pb(5)	1320(1)	0	1799(1)	33(1)
Pb(6)	2504(1)	1057(1)	724(1)	32(1)
K(1)	4089(4)	0	-2085(5)	37(2)
K(2)	2643(4)	0	5945(5)	27(1)
K(3)	2540(4)	3306(3)	2000(4)	38(1)
K(4)	-898(5)	0	2681(6)	39(2)
O(1)	2456(13)	0	7788(16)	30(5)
N(2)	3158(14)	3233(14)	4092(14)	36(5)
N(4)	3930(15)	1279(14)	-3713(16)	41(5)
N(5)	988(13)	2982(17)	1230(20)	50(6)
N(1)	987(18)	0	5180(30)	43(8)
N(3)	-701(13)	-1206(15)	1155(15)	39(5)
N(6)	14(13)	-1551(16)	3527(18)	45(6)

Tab. 119: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $K_5Pb_9(OH) \cdot 11NH_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	22(1)	40(1)	30(1)	0	4(1)	0
Pb(2)	26(1)	29(1)	34(1)	-4(1)	5(1)	1(1)
Pb(3)	23(1)	30(1)	39(1)	-2(1)	1(1)	-6(1)
Pb(4)	27(1)	42(1)	28(1)	0	-6(1)	0
Pb(5)	15(1)	42(1)	41(1)	0	-2(1)	0
Pb(6)	24(1)	40(1)	33(1)	10(1)	-3(1)	3(1)
K(1)	21(4)	56(5)	33(4)	0	-4(3)	0
K(2)	14(3)	39(4)	27(3)	0	-2(2)	0
K(3)	45(3)	27(3)	40(3)	-3(2)	-5(2)	4(2)
K(4)	26(4)	49(5)	43(4)	0	-2(3)	0
O(1)	24(12)	32(13)	34(12)	0	1(9)	0
N(2)	40(13)	36(12)	31(10)	-8(8)	-6(8)	12(10)
N(4)	44(14)	37(12)	42(12)	-7(9)	2(10)	-9(10)
N(5)	19(11)	60(16)	73(16)	11(13)	7(10)	2(10)
N(1)	22(15)	33(16)	70(20)	0	-31(14)	0
N(3)	30(11)	50(13)	35(11)	2(9)	-14(9)	-5(10)
N(6)	25(12)	56(15)	54(14)	-2(11)	4(9)	6(10)

Tab. 120: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $K_5Pb_9(OH) \cdot 11NH_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	2386	0	8476	36
H(2A)	3684	3318	4124	54
H(2B)	3053	2713	4348	54
H(2C)	2927	3645	4443	54
H(4A)	3510	1146	-4127	61
H(4B)	4370	1276	-4054	61
H(4C)	3862	1806	-3454	61
H(5A)	660	2986	1734	75
H(5B)	967	2464	932	75
H(5C)	840	3392	787	75
H(3A)	-958	-1695	1291	58
H(3B)	-183	-1319	1115	58
H(3C)	-899	-991	570	58
H(6A)	-7	-1560	4194	68
H(6B)	521	-1515	3370	68
H(6C)	-202	-2037	3267	68

Tab. 121: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $K_5Pb_9(OH) \cdot 11NH_3$.

5.2.25 [Rb(18-Krone-6)]₄Pb₉ · 5NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)
Pb(5)	5631(1)	6373(1)	2902(1)	34(1)
Pb(2)	5638(1)	8687(1)	2902(1)	34(1)
Pb(3)	7169(1)	8690(1)	1396(1)	35(1)
Pb(4)	7166(1)	6426(1)	1387(1)	35(1)
Pb(9)	8840(1)	7553(1)	1626(1)	35(1)
Pb(6)	7811(1)	6065(1)	2634(1)	36(1)
Pb(7)	6790(1)	7506(1)	3639(1)	35(1)
Pb(8)	7817(1)	8998(1)	2640(1)	35(1)
Pb(1)	5313(1)	7551(1)	1788(1)	36(1)
Rb(1)	9637(2)	7500(2)	3220(1)	35(1)
Rb(2)	5120(2)	2526(2)	1679(2)	39(1)
Rb(3)	9117(2)	7418(2)	-258(1)	35(1)
Rb(4)	4094(2)	7536(2)	4559(1)	37(1)
O(1)	3851(14)	5749(10)	5203(11)	61(6)
O(2)	10594(15)	6017(11)	-730(10)	55(5)
O(3)	7444(14)	7059(11)	-667(9)	46(4)
O(4)	8785(13)	5647(11)	-941(10)	49(4)
O(5)	8041(14)	8875(12)	-867(9)	46(4)
O(6)	5045(13)	4117(11)	783(11)	49(5)
O(7)	9513(15)	5900(11)	4055(9)	47(4)
O(8)	9850(16)	9247(11)	-614(11)	60(6)
O(9)	9544(15)	9166(11)	3973(11)	51(4)
O(10)	4214(15)	7164(14)	5980(10)	56(5)
O(11)	4112(15)	8959(14)	5532(11)	64(6)

O(12)	2517(18)	7859(15)	3997(10)	64(6)
O(13)	4940(14)	900(12)	897(13)	61(6)
O(14)	2567(13)	6098(12)	4427(12)	55(5)
O(15)	2895(16)	9298(14)	4720(12)	66(6)
O(16)	11241(14)	7817(13)	-838(11)	54(5)
O(17)	11550(20)	7475(15)	2224(12)	55(6)
O(18)	11070(20)	9182(13)	2822(14)	40(5)
O(19)	11010(30)	5760(17)	2873(17)	48(7)
O(20)	9150(30)	7578(16)	4699(16)	50(5)
O(21)	3870(20)	970(20)	2190(20)	75(11)
O(22)	3980(40)	4151(18)	2060(30)	80(13)
O(23)	3180(30)	2670(30)	2840(30)	160(20)
O(24)	5850(30)	2400(19)	241(19)	63(7)
N(1)	2030(20)	7510(20)	5693(18)	96(12)
N(2)	9140(30)	7400(30)	-2101(18)	109(14)
N(3)	6285(18)	3774(14)	2325(14)	58(6)
N(4)	6620(30)	1370(30)	2054(17)	115(16)
C(1)	9360(20)	4999(15)	-719(15)	56(7)
C(2)	9362(17)	9838(15)	-892(15)	48(6)
C(3)	11410(20)	9070(20)	2155(16)	68(10)
C(4)	7100(20)	8615(17)	-568(18)	57(7)
C(5)	10810(20)	9392(19)	-806(15)	59(8)
C(6)	3210(20)	5095(19)	5113(18)	67(9)
C(7)	11540(20)	6234(17)	-966(18)	60(8)
C(8)	3540(20)	10000(20)	4886(19)	66(9)
C(9)	10387(18)	9916(16)	2980(14)	48(6)
C(10)	8300(30)	9650(20)	-625(15)	62(8)
C(11)	11300(20)	5872(17)	2198(15)	50(7)
C(12)	11360(20)	8652(18)	-550(20)	66(9)
C(13)	4200(30)	8750(20)	6150(15)	67(9)
C(14)	4080(20)	5590(20)	5784(18)	75(11)
C(15)	10311(18)	5064(14)	3056(13)	41(5)
C(16)	3124(19)	2320(20)	837(15)	53(7)
C(17)	5790(20)	3210(30)	-141(14)	66(9)
C(18)	7260(30)	6220(20)	-867(18)	54(7)
C(19)	4720(30)	6360(30)	5890(20)	89(13)
C(20)	4720(20)	7850(20)	6094(16)	63(8)
C(21)	10430(20)	5200(18)	-1039(16)	56(7)
C(22)	11720(20)	7090(20)	-670(20)	73(10)
C(23)	7790(20)	5470(20)	-647(16)	49(6)
C(24)	3030(20)	5261(17)	4470(20)	64(9)
C(25)	2110(30)	8770(20)	4000(20)	79(12)
C(26)	2470(30)	6320(30)	3820(20)	76(11)
C(27)	3600(30)	9801(17)	5570(20)	77(11)
C(28)	9310(20)	5985(17)	4745(16)	38(6)
C(29)	2780(30)	9400(30)	4107(18)	77(12)
C(30)	1930(30)	7170(20)	3840(20)	75(9)
C(31)	10010(30)	9950(20)	3700(20)	62(10)
C(32)	11940(60)	6680(30)	2020(30)	94(18)

C(33)	12020(30)	8190(30)	1970(30)	67(13)
C(34)	9870(50)	5050(20)	3860(20)	71(15)
C(35)	4940(40)	207(18)	1340(30)	91(18)
C(36)	8537(18)	8324(17)	4865(14)	48(6)
C(37)	8600(20)	6744(19)	4945(13)	56(7)
C(38)	9200(30)	9170(20)	4600(20)	53(8)
C(39)	5700(40)	810(30)	470(30)	72(12)
C(40)	4210(30)	4960(20)	1710(20)	88(14)
C(41)	4020(50)	170(30)	1830(30)	130(20)
C(42)	3230(40)	4210(30)	2630(20)	99(17)
C(43)	3060(40)	1030(60)	2640(20)	140(30)
C(44)	5290(40)	4860(20)	1120(30)	60(12)
C(45)	3000(110)	3300(70)	2870(70)	180(50)
C(46)	5790(20)	1650(30)	-100(20)	82(11)
C(47)	3020(40)	1880(40)	3160(30)	100(20)
C(48)	5800(30)	4020(20)	180(20)	62(9)
N(5)	8750(30)	11513(19)	2700(30)	150(20)

Tab. 122: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{Pb}_9 \cdot 5\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(5)	31(1)	33(1)	37(1)	5(1)	-11(1)	-3(1)
Pb(2)	31(1)	35(1)	37(1)	-1(1)	-11(1)	5(1)
Pb(3)	35(1)	36(1)	35(1)	8(1)	-13(1)	-1(1)
Pb(4)	33(1)	35(1)	37(1)	-4(1)	-12(1)	1(1)
Pb(9)	28(1)	39(1)	38(1)	1(1)	-10(1)	0(1)
Pb(6)	33(1)	36(1)	41(1)	4(1)	-13(1)	5(1)
Pb(7)	34(1)	39(1)	33(1)	2(1)	-13(1)	1(1)
Pb(8)	33(1)	36(1)	39(1)	-1(1)	-14(1)	-2(1)
Pb(1)	33(1)	36(1)	44(1)	3(1)	-19(1)	-1(1)
Rb(1)	34(1)	35(1)	37(1)	2(1)	-14(1)	1(1)
Rb(2)	37(1)	34(1)	50(2)	3(1)	-17(1)	1(1)
Rb(3)	33(1)	36(1)	38(1)	1(1)	-13(1)	-2(1)
Rb(4)	34(1)	37(1)	40(1)	0(1)	-13(1)	2(1)
O(1)	55(11)	27(7)	83(15)	14(8)	5(10)	7(7)
O(2)	63(11)	37(8)	66(13)	-2(8)	-19(10)	16(8)
O(3)	57(10)	46(8)	40(10)	-20(7)	-20(8)	2(7)
O(4)	46(9)	46(8)	57(11)	8(8)	-20(9)	3(7)
O(5)	45(10)	53(9)	38(10)	-4(8)	-9(8)	-12(8)
O(6)	48(10)	42(8)	72(14)	5(9)	-39(10)	-18(7)
O(7)	68(12)	36(8)	41(10)	8(7)	-23(9)	4(8)
O(8)	73(13)	37(8)	83(15)	24(9)	-42(12)	-8(8)
O(9)	53(11)	39(8)	61(13)	-5(8)	-17(10)	1(8)
O(10)	60(11)	68(11)	43(11)	-10(9)	-20(9)	10(9)
O(11)	56(11)	62(11)	66(14)	-21(10)	-8(10)	20(9)
O(12)	67(13)	76(13)	46(12)	-14(10)	-14(11)	27(11)
O(13)	43(10)	49(9)	106(19)	-13(11)	-43(12)	14(8)
O(14)	39(9)	42(9)	80(15)	-9(9)	-11(10)	-4(7)
O(15)	60(12)	62(11)	72(15)	6(11)	-11(11)	20(10)
O(16)	50(10)	61(10)	63(13)	-16(9)	-36(10)	5(8)

O(17)	76(17)	59(11)	42(12)	-6(9)	-35(12)	-9(11)
O(18)	28(11)	35(8)	58(15)	6(9)	-13(10)	-3(8)
O(19)	55(16)	54(10)	43(14)	1(10)	-26(12)	-5(11)
O(21)	37(14)	74(15)	110(30)	58(17)	-20(15)	-20(12)
O(22)	90(30)	49(12)	120(30)	-6(15)	-60(30)	-5(15)
O(23)	70(20)	130(30)	210(50)	10(30)	40(30)	60(20)
N(1)	80(20)	100(20)	90(20)	-28(19)	8(18)	-34(18)
N(2)	70(20)	200(40)	70(20)	30(20)	-35(18)	-20(20)
N(3)	62(14)	41(10)	87(19)	-23(11)	-48(14)	6(9)
N(4)	150(30)	140(30)	90(20)	-40(20)	-90(20)	110(30)
C(1)	67(17)	32(10)	63(17)	-8(11)	-10(14)	28(11)
C(2)	38(11)	38(10)	71(18)	18(12)	-21(12)	-2(9)
C(3)	54(16)	67(17)	62(19)	48(16)	14(14)	9(14)
C(4)	56(15)	41(12)	80(20)	-13(13)	-26(16)	16(11)
C(5)	64(17)	56(14)	55(17)	-5(13)	-14(14)	29(13)
C(6)	58(17)	52(14)	80(20)	28(15)	-11(16)	-9(13)
C(7)	61(17)	43(12)	80(20)	-2(13)	-34(16)	-7(12)
C(8)	53(16)	53(14)	100(30)	19(16)	-25(16)	-5(12)
C(9)	39(12)	43(11)	64(17)	16(12)	-18(12)	0(10)
C(10)	100(20)	62(15)	38(15)	4(13)	-41(17)	-3(17)
C(11)	57(15)	38(11)	48(16)	6(11)	-3(13)	2(10)
C(12)	50(15)	45(13)	110(30)	12(15)	-40(17)	4(11)
C(13)	100(20)	70(17)	44(16)	13(14)	-42(17)	-10(17)
C(14)	62(17)	55(15)	90(20)	33(16)	2(16)	29(14)
C(15)	48(13)	35(10)	51(15)	-10(10)	-33(12)	1(9)
C(16)	33(12)	82(18)	50(17)	23(15)	-21(11)	-12(12)
C(17)	37(13)	130(30)	37(15)	4(17)	-10(11)	1(15)
C(19)	90(30)	90(20)	100(30)	0(20)	-50(20)	40(20)
C(20)	71(19)	82(19)	48(17)	6(15)	-36(15)	-11(16)
C(21)	67(17)	48(13)	58(17)	1(12)	-27(15)	7(12)
C(22)	51(16)	69(18)	100(30)	-14(18)	-18(18)	-7(14)
C(24)	47(15)	31(11)	110(30)	12(14)	-19(16)	5(10)
C(25)	90(30)	68(18)	90(30)	-14(18)	-50(20)	58(19)
C(26)	90(30)	90(20)	60(20)	19(19)	-50(20)	-30(20)
C(27)	80(20)	29(11)	130(30)	0(15)	-40(20)	12(13)
C(29)	56(18)	120(30)	60(20)	30(20)	-12(16)	10(20)
C(31)	43(16)	49(14)	90(30)	-14(16)	-19(17)	24(13)
C(32)	140(40)	48(16)	100(30)	22(18)	-30(30)	20(20)
C(33)	36(17)	66(18)	80(30)	16(19)	7(17)	19(16)
C(34)	140(50)	38(12)	31(18)	7(12)	-20(20)	-21(19)
C(35)	140(40)	18(10)	160(40)	8(17)	-100(40)	28(17)
C(36)	39(12)	58(13)	42(14)	-12(11)	-4(11)	3(10)
C(37)	73(18)	59(14)	33(13)	13(11)	-9(13)	14(14)
C(40)	100(30)	51(15)	150(40)	-27(19)	-90(30)	35(17)
C(41)	210(50)	70(20)	160(50)	90(30)	-120(40)	-70(30)
C(42)	150(40)	70(20)	60(20)	-32(18)	-10(30)	50(30)
C(43)	120(40)	280(70)	50(20)	80(30)	-50(20)	-130(40)
C(44)	70(20)	36(12)	90(30)	0(16)	-60(20)	-15(14)
C(46)	48(16)	110(30)	80(20)	-20(20)	1(17)	29(17)

C(47)	60(30)	130(40)	90(40)	40(30)	30(20)	30(30)
N(5)	130(30)	42(13)	330(60)	0(20)	-160(40)	3(17)

Tab. 123: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{Pb}_9 \cdot 5\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	9212	4379	-833	67
H(1B)	9208	5036	-241	67
H(2A)	9573	9760	-1369	58
H(2B)	9498	10468	-793	58
H(3A)	11811	9602	1962	82
H(3B)	10867	9051	1975	82
H(4A)	6661	9080	-647	68
H(4B)	6984	8569	-93	68
H(5A)	10945	9989	-644	71
H(5B)	11050	9407	-1286	71
H(6A)	2601	5131	5470	80
H(6B)	3481	4483	5118	80
H(7A)	11730	6295	-1444	71
H(7B)	11935	5748	-859	71
H(8A)	3271	10613	4873	80
H(8B)	4181	9976	4567	80
H(9A)	9860	9803	2791	57
H(9B)	10699	10494	2806	57
H(10A)	8115	9611	-146	75
H(10B)	7940	10166	-736	75
H(11A)	10733	5955	2045	60
H(11B)	11645	5326	1986	60
H(12A)	12052	8807	-674	79
H(12B)	11115	8609	-75	79
H(13A)	3562	8703	6474	80
H(13B)	4567	9228	6290	80
H(14A)	4418	5004	5755	91
H(14B)	3487	5557	6154	91
H(15A)	10607	4472	2899	49
H(15B)	9793	5176	2860	49
H(16A)	2981	2299	1315	64
H(16B)	3806	2483	643	64
H(17A)	6331	3207	-546	80
H(17B)	5192	3184	-265	80
H(18A)	7445	6218	-1347	65
H(18B)	6570	6104	-699	65
H(19A)	4920	6227	6283	106
H(19B)	5297	6408	5515	106
H(20A)	5333	7884	5738	75
H(20B)	4879	7730	6502	75
H(21A)	10827	4700	-962	67
H(21B)	10565	5290	-1513	67
H(22A)	11512	7025	-196	88
H(22B)	12411	7218	-817	88

H(23A)	7636	5463	-168	59
H(23B)	7620	4873	-791	59
H(24A)	3648	5245	4120	76
H(24B)	2631	4762	4385	76
H(25A)	1986	8894	3585	95
H(25B)	1495	8816	4355	95
H(26A)	2138	5817	3671	91
H(26B)	3114	6381	3501	91
H(27A)	3938	10296	5712	93
H(27B)	2948	9748	5877	93
H(28A)	9905	6130	4856	45
H(28B)	9045	5415	4965	45
H(29A)	3402	9314	3771	93
H(29B)	2557	10023	4063	93
H(30A)	1823	7293	3418	89
H(30B)	1299	7138	4181	89
H(31A)	10552	10060	3879	75
H(31B)	9567	10468	3830	75
H(32A)	12480	6589	2197	112
H(32B)	12198	6702	1543	112
H(33A)	12222	8129	1487	80
H(33B)	12596	8248	2106	80
H(34A)	9354	4593	4002	85
H(34B)	10376	4896	4061	85
H(35A)	5446	323	1547	109
H(35B)	5084	-378	1105	109
H(36A)	8245	8363	5342	58
H(36B)	8022	8286	4658	58
H(37A)	8075	6665	4751	67
H(37B)	8327	6766	5424	67
H(38A)	8831	9730	4744	64
H(38B)	9737	9165	4793	64
H(39A)	5733	213	265	86
H(39B)	6236	864	659	86
H(40A)	4226	5459	2006	105
H(40B)	3707	5092	1501	105
H(41A)	3510	93	1615	157
H(41B)	3994	-361	2114	157
H(42A)	2673	4498	2548	119
H(42B)	3422	4574	2956	119
H(43A)	2928	452	2886	174
H(43B)	2546	1116	2434	174
H(44A)	5459	5414	852	72
H(44B)	5815	4715	1310	72
H(45A)	2885	3398	3338	218
H(45B)	2350	3244	2822	218
H(46A)	6368	1568	-472	99
H(46B)	5219	1659	-250	99
H(47A)	2384	1902	3495	125

H(47B)	3508	1789	3388	125
H(48A)	5768	4528	-106	74
H(48B)	6423	4068	277	74

Tab. 124: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{Pb}_9 \cdot 5\text{NH}_3$.

5.2.26 $\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 8\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	4739(1)	0	7252(1)	22(1)
Pb(2)	4057(1)	2327(1)	6669(1)	22(1)
Pb(3)	4081(1)	0	4518(1)	24(1)
Pb(4)	4055(1)	0	8786(1)	22(1)
Pb(5)	3197(1)	1507(1)	4475(1)	24(1)
Pb(6)	3171(1)	1523(1)	7277(1)	24(1)
Cs(1)	5000	-2838(1)	10000	30(1)
Cs(2)	5000	-2894(1)	5000	36(1)
Cs(3)	3186(1)	0	10854(1)	32(1)
Cs(4)	2016(1)	0	4680(1)	28(1)
N(1)	2180(4)	0	11459(11)	34(3)
N(2)	2960(3)	3157(10)	11203(8)	38(2)
N(3)	5867(4)	-5000	10636(12)	41(3)
N(4)	5835(4)	-2496(10)	8346(10)	48(2)
N(5)	5154(5)	-5000	7317(14)	47(3)
N(6A)	1214(19)	0	6510(50)	27(12)
N(6B)	970(30)	0	6030(70)	56(19)

Tab 125: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 8\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	21(1)	25(1)	21(1)	0	6(1)	0
Pb(2)	23(1)	20(1)	22(1)	-1(1)	7(1)	-2(1)
Pb(3)	26(1)	31(1)	17(1)	0	9(1)	0
Pb(4)	25(1)	28(1)	15(1)	0	7(1)	0
Pb(5)	28(1)	21(1)	19(1)	0(1)	3(1)	3(1)
Pb(6)	27(1)	23(1)	25(1)	2(1)	13(1)	3(1)
Cs(1)	30(1)	29(1)	26(1)	0	0(1)	0
Cs(2)	43(1)	31(1)	44(1)	0	28(1)	0
Cs(3)	32(1)	37(1)	29(1)	0	13(1)	0
Cs(4)	25(1)	21(1)	40(1)	0	11(1)	0
N(1)	36(6)	39(7)	28(6)	0	13(5)	0
N(2)	49(5)	45(5)	25(4)	17(4)	18(4)	20(4)
N(3)	40(6)	42(8)	34(6)	0	1(5)	0
N(4)	51(5)	38(5)	54(6)	-5(5)	17(5)	-15(4)
N(5)	48(8)	42(8)	44(8)	0	8(6)	0
N(6A)	20(20)	24(13)	40(20)	0	13(17)	0
N(6B)	70(50)	50(20)	50(30)	0	30(40)	0

Tab. 126: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 8\text{NH}_3$.**5.2.27 $\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$**

Atom	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	7040(1)	8623(1)	8663(1)	22(1)
Pb(2)	6723(1)	6257(1)	8754(1)	24(1)
Pb(3)	3915(1)	7648(1)	8901(1)	24(1)
Pb(4)	4706(1)	7449(1)	7548(1)	24(1)
O(1)	−1197(12)	7505(5)	6711(4)	30(2)
O(2)	1(8)	5060(5)	7487(3)	26(2)
N(1)	9112(15)	2511(8)	9748(5)	36(2)
N(2)	4850(17)	6050(11)	5663(6)	58(4)
N(3)	8616(14)	5031(8)	5521(5)	38(2)
N(4)	5081(16)	3803(12)	9370(6)	60(4)
N(5)	1397(15)	5062(9)	9411(6)	47(3)
K(1)	9947(3)	6950(2)	7988(1)	25(1)
K(2)	934(3)	6120(2)	6533(1)	25(1)
K(3)	6910(3)	9620(2)	6867(1)	32(1)
K(4)	9080(3)	3929(2)	8400(1)	27(1)
K(5)	7430(3)	7407(2)	5438(1)	27(1)
K(6)	6844(3)	5303(2)	6904(1)	35(1)

Tab. 127: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	22(1)	19(1)	26(1)	−1(1)	5(1)	−3(1)
Pb(2)	25(1)	19(1)	29(1)	3(1)	6(1)	2(1)
Pb(3)	20(1)	29(1)	24(1)	0(1)	7(1)	0(1)
Pb(4)	25(1)	26(1)	19(1)	−1(1)	3(1)	−1(1)
O(1)	39(5)	28(4)	21(3)	−1(2)	6(3)	−2(3)
O(2)	32(4)	17(3)	29(4)	2(3)	9(3)	1(3)
N(1)	34(6)	44(6)	32(5)	−1(4)	10(4)	−1(4)
N(2)	53(8)	64(8)	46(6)	27(6)	−10(5)	−33(7)
N(3)	41(6)	35(5)	31(5)	−10(4)	−2(4)	2(5)
N(4)	46(7)	72(9)	49(6)	39(6)	−11(5)	−21(7)
N(5)	46(6)	46(6)	42(5)	−15(5)	−4(5)	1(6)
K(1)	27(1)	23(1)	23(1)	−2(1)	5(1)	−1(1)
K(2)	25(1)	22(1)	29(1)	0(1)	8(1)	3(1)
K(3)	28(1)	35(1)	29(1)	3(1)	1(1)	−8(1)
K(4)	25(1)	21(1)	34(1)	2(1)	8(1)	1(1)
K(5)	20(1)	39(1)	22(1)	0(1)	3(1)	2(1)
K(6)	29(1)	37(1)	33(1)	−8(1)	−5(1)	8(1)

Tab. 128: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$.

5.2.28 Rb₄Pb₄ · 2NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	7106(1)	2836(1)	2880(1)	21(1)
Pb(2)	6816(1)	4994(1)	1112(1)	22(1)
Pb(3)	8751(1)	5205(1)	3114(1)	19(1)
Pb(4)	6487(1)	5906(1)	3155(1)	22(1)
Rb(1)	6800(1)	−475(1)	4254(1)	22(1)
Rb(2)	4197(1)	2802(2)	1329(1)	26(1)
Rb(3)	5106(1)	3033(1)	4660(1)	24(1)
Rb(4)	4362(1)	−2137(2)	883(1)	27(1)
N(1)	6329(13)	4369(14)	6738(13)	28(3)
N(2)	6417(14)	−761(16)	770(14)	35(4)

Tab. 129: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	20(1)	15(1)	26(1)	3(1)	6(1)	0(1)
Pb(2)	23(1)	26(1)	15(1)	2(1)	3(1)	1(1)
Pb(3)	16(1)	21(1)	19(1)	0(1)	4(1)	−2(1)
Pb(4)	22(1)	22(1)	23(1)	−1(1)	8(1)	5(1)
Rb(1)	21(1)	23(1)	20(1)	1(1)	5(1)	−1(1)
Rb(2)	22(1)	32(1)	22(1)	5(1)	5(1)	−3(1)
Rb(3)	25(1)	23(1)	21(1)	−2(1)	4(1)	−4(1)
Rb(4)	24(1)	33(1)	25(1)	−4(1)	7(1)	4(1)
N(1)	24(9)	25(6)	32(9)	13(6)	2(7)	−1(5)
N(2)	27(10)	37(8)	42(10)	1(7)	11(8)	−6(6)

Tab. 130: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$.

5.3 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Argon-Schutzgasanlage	8
Abb. 2: Anlage zur Lagerung und Trocknung von flüssigem Ammoniak	9
Abb. 3: Verwendete Schlenkrohre in zwei verschiedenen Ansichten.....	10
Abb. 4: Geräteaufbau zur Einkristallpräparation von temperatur- und luftlabilen Verbindungen	11
Abb. 5: $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Anion und dessen Natriumkoordinationssphäre in $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ (links) und zum Vergleich in Na_4SnSe_4 (rechts);	22
Abb. 6: Koordinative Umgebung der Natriumionen in $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ (links) und ${}^1[\text{Na}_4\text{SnSe}_4]$ -Kette, die von Ammoniakmolekülen umgeben sind (rechts);	23
Abb. 7: Gewellte ${}^2[\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3]$ -Schichten parallel zur ac-Ebene (links) und größerer Strukturausschnitt der Verbindung $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ (rechts) mit eingezeichneter Elementarzelle in Projektion auf die bc-Ebene;	24
Abb. 8: $\text{Se} \cdots \text{H}$ -Brückenbindungen in der Verbindung $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$;	25
Abb. 9: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$;	29
Abb. 10: $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anion und dessen Rubidiumkoordinationssphäre in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$;	30
Abb. 11: Koordinationssphäre der symmetrieunabhängigen Rubidiumkationen in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$;	31
Abb. 12: ${}^2[\text{Rb}_3\text{PbSe}_3]^-$ -Schichten mit dazwischen eingelagerten $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplexen und Ammoniakmolekülen in Blickrichtung a (rechts) und in Projektion auf die ac-Ebene (links);	32
Abb. 13: Strukturausschnitt der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ in Blickrichtung a;	32
Abb. 14: $\text{Se} \cdots \text{H}$ -Brückenbindungen in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$;	33
Abb. 15: $[\text{PbTe}_3]^{4-}$ -Anion und dessen Cäsiumkoordinationssphäre in $\text{Cs}_4\text{PbTe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$;	37
Abb. 16: Koordinative Umgebung der Cs^+ -Ionen in $\text{Cs}_4\text{PbTe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$;	38
Abb. 17: Ausschnitt aus dem dreidimensionalen ${}^3[\text{Cs}_4\text{PbTe}_3]$ -Kationen-Anionen-Netzwerk in Blickrichtung a (links) und c (rechts);	39
Abb. 18: Ausschnitt aus der Verbindung $\text{Cs}_4\text{PbTe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$;	39
Abb. 19: $[\text{Pb}(\text{TePh})_3]^-$ Anion der Verbindung $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{Pb}(\text{TePh})_3] \cdot 2\text{NH}_3$;	42
Abb. 20: Symmetrieunabhängige $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplexe der Verbindung	43
Abb. 21: Strukturausschnitt der Verbindung $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{Pb}(\text{TePh})_3] \cdot 2\text{NH}_3$ in Projektion auf die	44
Abb. 22: Asymmetrische Einheit der Verbindungen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{LiPbSe}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$;	48
Abb. 23: Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{LiPbSe}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$;	49
Abb. 24: Strukturausschnitt der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{LiPbSe}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ in Blickrichtung c;	50
Abb. 25: Asymmetrische Einheiten der Verbindungen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ (links) und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ (rechts);	53
Abb. 26: Elementarzellen der Verbindungen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ in Blickrichtung a;	55
Abb. 27: $[\text{PbTe}_2\text{OH}]^{3-}$ -Anion und dessen Rubidiumkoordinationssphäre der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbPbTe}_2\text{OH} \cdot 3.5\text{NH}_3$;	58
Abb. 28: Koordinative Umgebung der Rubidiumkationen in der Verbindung	59
Abb. 29: Ausschnitt aus einer zur b-Achse parallel verlaufenden ${}^1[\text{Rb}_3\text{PbTe}_2\text{OH}]$ -Zick-Zack-Kette der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbPbTe}_2\text{OH} \cdot 3.5\text{NH}_3$ (links) und in Blickrichtung b mit zusätzlich eingezeichneten Ion-Dipol-Wechselwirkungen (rechts);	60
Abb. 30: Ausschnitt aus der Struktur der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbPbTe}_2\text{OH} \cdot 3.5\text{NH}_3$ mit Blickrichtung entlang b;	61
Abb. 31: Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbPbTe}_2\text{OH} \cdot 3.5\text{NH}_3$;	62
Abb. 32: Symmetrieunabhängiges $[\text{Pb}_2\text{Te}_3]^{2-}$ Anion in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$;	67
Abb. 33: Anordnungen der Anionen $[\text{Pb}_2\text{Te}_3]^{2-}$ und Te^{2-} in der Elementarzelle in Blickrichtung a;	68
Abb. 34: Elementarzelle der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$ in Blickrichtung c;	69
Abb. 35: $\text{Te} \cdots \text{H}$ -Brückenbindungen in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$;	70

Abb. 36: Elementarzelle der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$ mit eingezeichneten $\text{Te}\cdots\text{H}$ -Brückenbindungen (gestrichelt) in Blickrichtung c;	71
Abb. 37: Asymmetrische Einheit der Verbindung $\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 5\text{NH}_3$;	74
Abb. 38: Elementarzelle der Verbindung $\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ mit eingezeichneten $\text{N}\cdots\text{H}$ -Brückenbindungen (gestrichelt) in Blickrichtung a;	76
Abb. 39: $[\text{Pb}_2\text{Te}_3]^{2-}$ -Anion der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$;	79
Abb. 40: $[(\text{Rb}(18\text{-Krone-6}))_2(\text{Pb}_2\text{Te}_3)]$ -Komplex der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$;	80
Abb. 41: Elementarzelle der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ in Blickrichtung c;	81
Abb. 42: $[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8]^{3-}$ -Anion der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$ (links) und homoatomare Polyederanordnung der beteiligten Atome zum Vergleich (rechts);	84
Abb. 43: $[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8]^{3-}$ Anion (rechts) mit Vergrößerung der monomeren Einheit $[\text{PbO}_2\text{Se}]^{4-}$ (links);	85
Abb. 44: $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplex (links) und $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_3]^+$ -Komplex (rechts) mit zusätzlich eingezeichnetem Ammoniakmolekül der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$;	87
Abb. 45: Ausschnitt eines durch $\text{Se}\cdots\text{H}$ -Brückenbindung gebildeten Stranges in $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$;	88
Abb. 46: Strukturausschnitt der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$ in Blickrichtung a;	89
Abb. 47: Symmetrieunabhängige $[\text{BiSe}_3]^{3-}$ -Anionen in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$;	92
Abb. 48: Elementarzelle der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ in Blickrichtung a;	93
Abb. 49: $\text{Se}\cdots\text{H}$ -Brückenbindungen in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$;	94
Abb. 50: $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Brückenbindungen in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$;	96
Abb. 51: $[\text{BiSe}_3]^{3-}$ -Anion und dessen Kaliumkoordinationssphäre in $\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0,5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2,5\text{NH}_3$ (links) und in K_3BiSe_3 (rechts) ^[11] ;	99
Abb. 52: Parallel zu b-Achse verlaufende ${}^\infty[\text{K}_3\text{BiSe}_3]$ -Zick-Zack-Ketten in $\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0,5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2,5\text{NH}_3$;	100
Abb. 53: Koordinative Umgebung der Kaliumkationen in $\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0,5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2,5\text{NH}_3$;	101
Abb. 54: Vergleich zweier 18-Krone-6-Konformationsisomere der Verbindung $\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0,5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2,5\text{NH}_3$ (rechts);	102
Abb. 55: Ausschnitt aus der Struktur der Verbindung $\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0,5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2,5\text{NH}_3$ in Blickrichtung c;	103
Abb. 56: $\text{Se}\cdots\text{H}$ -Brückenbindungen in der Verbindung $\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0,5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2,5\text{NH}_3$;	103
Abb. 57: $[\text{BiSe}_3]^{3-}$ -Anion und dessen Cäsiumkoordinationssphäre in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsBiSe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ (links) und in Cs_3BiSe_3 (rechts);	107
Abb. 58: Parallel zur b-Achse verlaufenden ${}^\infty[\text{Cs}_3\text{BiSe}_3]$ -Zick-Zack-Ketten der Titelverbindung in Blickrichtung a;	108
Abb. 59: Koordinative Umgebung der Cäsiumkationen in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsBiSe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$;	109
Abb. 60: Ausschnitt aus der Struktur $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsBiSe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ in Blickrichtung b;	110
Abb. 61: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiTe}_3 \cdot \text{NH}_3$;	113
Abb. 62: Elementarzelle der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiTe}_3 \cdot \text{NH}_3$ in Blickrichtung a;	114
Abb. 63: $[\text{BiTe}_3]^{3-}$ -Anion und dessen Kaliumkoordinationssphäre in der Verbindung $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{KBiTe}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (links) und in K_3BiTe_3 (rechts);	117
Abb. 64: ${}^\infty[\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{KBiTe}_3]^-$ -Ketten (links) und $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplex (rechts) in der Titelverbindung;	118
Abb. 65: Ausschnitt aus der Struktur $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{KBiTe}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ in Blickrichtung b (rechts) und Vergrößerung eines Teils zur Verdeutlichung der $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen (links);	119
Abb. 66: $[\text{SbTe}_3]^{3-}$ -Anion und dessen Rubidiumkoordinationssphäre in $\text{Rb}(18\text{-Krone-6})[\text{Rb}_2(18\text{-K-6})]_{0,5}\text{RbSbTe}_3 \cdot 2,5\text{NH}_3$;	122
Abb. 67: Koordinative Umgebung des der Rubidiumkationen in der Titelverbindung;	124
Abb. 68: Elementarzelle der Verbindung $\text{Rb}(18\text{-Krone-6})[\text{Rb}_2(18\text{-K-6})]_{0,5}\text{RbSbTe}_3 \cdot 2,5\text{NH}_3$;	125
Abb. 69: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_2$;	138

Abb. 70: $Se \cdots H$ -Brückenbindungen in $[Li(NH_3)_4]_2Se_2$;	139
Abb. 71: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[Li(NH_3)_4]_2Se_3$;	142
Abb. 72: Strukturausschnitt der Verbindung $[Li(NH_3)_4]_2Se_3$;	143
Abb. 73: $[Te_2]^{2-}$ -Anion und dessen Kaliumkoordinationssphäre der Verbindung $[K(18\text{-Krone-6})]_2Te_2$;	148
Abb. 74: Strukturausschnitt aus der Verbindung $[K(18\text{-Krone-6})]_2Te_2$ mit Blickrichtung entlang b ;	149
Abb. 75: Elementarzelle der Verbindung $[Rb(18\text{-Krone-6})]_2Te_2 \cdot 7NH_3$;	152
Abb. 76: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[Rb(18\text{-Krone-6})]_2Te_2 \cdot 7NH_3$;	153
Abb. 77: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[K(18\text{-Krone-6})]TePh \cdot 2NH_3$;	157
Abb. 78: Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $[K(18\text{-Krone-6})]TePh \cdot 2NH_3$;	158
Abb. 79: Mögliche Polyederformen neunatomiger Tetrelidcluster mit idealer C_{4v} (A) oder D_{3h} (B);	162
Abb. 80: $[Pb_9]^{4-}$ -Nonaplumbidkäf়ig in $K_5Pb_9(OH) \cdot 11NH_3$;	166
Abb. 81: $[Pb_9]^{4-}$ -Anion und dessen Kaliumkoordinationssphäre in $K_5Pb_9(OH) \cdot 11NH_3$ (links) und in K_4Pb_9 (rechts);	167
Abb. 82: OH^- -Anion und dessen Kaliumkoordinationssphäre in $K_5Pb_9(OH) \cdot 11NH_3$ mit eingezeichneten $K-NH_3$ -Kontakten;	168
Abb. 83: Koordinationssphären der Kaliumkationen zur Verdeutlichung der Kationen-Anionen-Verknüpfung in $K_5Pb_9(OH) \cdot 11NH_3$;	169
Abb. 84: Dreidimensionales Netzwerk aus Kationen und Anionen in $K_5Pb_9(OH) \cdot 11NH_3$ in Blickrichtung entlang der ab -Flächendiagonale $[110]$;	169
Abb. 85: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[Rb(18\text{-Krone-6})]_4Pb_9 \cdot 5NH_3$;	172
Abb. 86: $[Pb_9]^{4-}$ -Nonaplumbidkäf়ig in $[Rb(18\text{-Krone-6})]_4Pb_9 \cdot 5NH_3$;	173
Abb. 87: $[Pb_9]^{4-}$ -Anion und dessen Rubidiumkoordinationssphäre in $[Rb(18\text{-Krone-6})]_4Pb_9 \cdot 5NH_3$ (links) und in Rb_4Pb_9 (rechts);	174
Abb. 88: Ausschnitt aus der Struktur von $[Rb(18\text{-Krone-6})]_4Pb_9 \cdot 5NH_3$ in Blickrichtung entlang b ;	175
Abb. 89: $[Pb_9]^{4-}$ -Nonaplumbidkäf়ig in $Cs_4Pb_9 \cdot 8NH_3$;	178
Abb. 90: $[Pb_9]^{4-}$ -Anion und dessen Cäsiumkoordinationssphäre in $Cs_4Pb_9 \cdot 8NH_3$ (links) und in Cs_4Pb_9 (rechts);	179
Abb. 91: Cäsiumkoordinationspolyeder um das $[Pb_9]^{4-}$ -Anion der Verbindung $Cs_4Pb_9 \cdot 8NH_3$;	180
Abb. 92: Koordinationssphären der Cs^+ -Kationen in $Cs_4Pb_9 \cdot 8NH_3$;	181
Abb. 93: Ausschnitt aus der Struktur von $Cs_4Pb_9 \cdot 8NH_3$ mit Blickrichtung entlang b ;	181
Abb. 94: $[Pb_4]^{4-}$ -Anion und dessen Kaliumkoordinationssphäre in $K_6Pb_4(OH)_2 \cdot 5NH_3$;	189
Abb. 95: Gegenüberstellung der koordinativen Umgebung der $[Pb_4]^{4-}$ -Käfige in $K_6Pb_4(OH)_2 \cdot 5NH_3$ (links) und KPb (rechts);	190
Abb. 96: Abschnitt einer ${}^\infty[K_6(OH)_2]^{4+}$ -Kette in $K_6Pb_4(OH)_2 \cdot 5NH_3$;	191
Abb. 97: Koordinationssphären der K^+ -Kationen in $K_6Pb_4(OH)_2 \cdot 5NH_3$;	192
Abb. 98: Ausschnitt aus der Struktur von $K_6Pb_4(OH)_2 \cdot 5NH_3$ in Blickrichtung entlang b mit eingezeichneten Anionen-Kationen-Kontakten;	193
Abb. 99: $[Pb_4]^{4-}$ -Anion und dessen Rubidiumkoordinationssphäre in $Rb_4Pb_4 \cdot 2NH_3$;	196
Abb. 100: Gegenüberstellung der koordinativen Umgebung der $[Pb_4]^{4-}$ -Käfige in $Rb_4Pb_4 \cdot 2NH_3$ (links) und $RbPb$ (rechts);	197
Abb. 101: Koordinative Umgebung der symmetrieunabhängigen Rb^+ -Kationen;	198
Abb. 102: Ausschnitt aus der Struktur von $Rb_4Pb_4 \cdot 2NH_3$ in Blickrichtung a (links) und in Projektion auf die ac -Ebene (unten);	199
Abb. 103: Pulverdiffraktogramm von $PbSe$ (oben) im Vergleich mit berechnetem aus Literaturdaten ^[41] (unten);	208
Abb. 104: Pulverdiffraktogramm von $PbTe$ (oben) im Vergleich mit berechnetem aus Literaturdaten ^[42] (unten);	208
Abb. 105: Pulverdiffraktogramm von Bi_2Se_3 (oben) im Vergleich mit berechnetem aus Literaturdaten ^[42] (unten);	209
Abb. 106: Pulverdiffraktogramm von Bi_2Te_3 (oben) im Vergleich mit berechnetem aus Literaturdaten ^[44] (unten);	209

5.4 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Verwendete Edukte und deren Herkunft	15
Tab. 2: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$	21
Tab. 3: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 8\text{NH}_3$	25
Tab. 4: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$	28
Tab. 5: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3\text{PbSe}_3 \cdot 2\text{NH}_3$	34
Tab. 6: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $\text{Cs}_4\text{PbTe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$	36
Tab. 7: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{Pb}(\text{TePh})_3] \cdot 2\text{NH}_3$	41
Tab. 8: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{LiPbSe}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$	47
Tab. 9: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in den Verbindungen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{LiPbSe}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$	50
Tab. 10: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	52
Tab. 11: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in den Verbindungen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{LiPbTe}_2\text{NH}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	54
Tab. 12: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbPbTe}_2\text{OH} \cdot 3.5\text{NH}_3$	57
Tab. 13: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in den Verbindungen $\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbPbTe}_2\text{OH} \cdot 3.5\text{NH}_3$	62
Tab. 14: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$	66
Tab. 15: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_6(\text{Pb}_2\text{Te}_3)_2\text{Te}$..	70
Tab. 16: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	73
Tab. 17: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	76
Tab. 18: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	78
Tab. 19: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8] \cdot 10\text{NH}_3$..	83
Tab. 20: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $[\text{RbPb}_{12}\text{Se}_6\text{O}_8][\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3 \cdot 10\text{NH}_3$	88
Tab. 21: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	91
Tab. 22: Abstände und Winkel der Se...Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	95
Tab. 23: Abstände und Winkel der N–H...N Brückenbindungen in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$...	96
Tab. 24: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$	98
Tab. 25: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{K}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{KBiSe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$	104
Tab. 26: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsBiSe}_3 \cdot 8\text{NH}_3$	106
Tab. 27: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiTe}_3 \cdot \text{NH}_3$	112
Tab. 28: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindung in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{BiTe}_3 \cdot \text{NH}_3$..	114
Tab. 29: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{KBiTe}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	116
Tab. 30: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{KBiTe}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	119
Tab. 31: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $\text{Rb}(18\text{-Krone-6})[\text{Rb}_2(18\text{-K-6})]_{0.5}\text{RbSbTe}_3 \cdot 2.5\text{NH}_3$	121
Tab. 32: Zusammenfassung der unter 3.2 vorgestellten Verbindungen mit enthaltenen Chalkogenidometallaten und bereits bekannter derartiger Ammoniakate sowie deren Teilstrukturen und Anionenkoordinationen.	127
Tab. 33: Pb–Ch-Bindungslängen innerhalb der Chalkogenidoplumbate diskutierter Ammoniakate und von Vergleichverbindungen.	131
Tab. 34: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_2$	137
Tab. 35: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_2$	139
Tab. 36: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_3$	141
Tab. 37: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_3$	145
Tab. 38: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2$	147
Tab. 39: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$	151
Tab. 40: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$	154
Tab. 41: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]\text{TePh} \cdot 2\text{NH}_3$	156
Tab. 42: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindung in der Verbindung $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]\text{TePh} \cdot 2\text{NH}_3$	158

Tab. 43: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $K_5Pb_9(OH) \cdot 11NH_3$.	165
Tab. 44: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[Rb(18\text{-Krone-6})]_4Pb_9 \cdot 5NH_3$.	171
Tab. 45: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $Cs_4Pb_9 \cdot 8NH_3$.	177
Tab. 46: Zusammenstellung der unter 3.3.1 vorgestellten Parameter und Punktgruppensymmetrien (PG) von den in dieser Arbeit charakterisierten Nonaplumbiden und von Beispielen aus der Literatur.	182
Tab. 47: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $K_6Pb_4(OH)_2 \cdot 5NH_3$.	188
Tab. 48: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $Rb_4Pb_4 \cdot 2NH_3$.	195
Tab. 49: Gegenüberstellung der Zahl der koordinierenden Kationen pro Anion, der mittleren Intra- und der kürzesten Interclusterabstände von den in dieser Arbeit charakterisierten Tetraplumbiden mit den entsprechenden binären Phasen und der Verbindung $K_{19}Pb_8O_4(OH)_3$.	200
Tab. 50: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $Na_4SnSe_4 \cdot 8NH_3$.	210
Tab. 51: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $Na_4SnSe_4 \cdot 8NH_3$.	210
Tab. 52: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $Na_4SnSe_4 \cdot 8NH_3$.	211
Tab. 53: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Li(NH_3)_4]Rb_3PbSe_3 \cdot 2NH_3$.	211
Tab. 54: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Li(NH_3)_4]Rb_3PbSe_3 \cdot 2NH_3$.	212
Tab. 55: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Li(NH_3)_4]Rb_3PbSe_3 \cdot 2NH_3$.	212
Tab. 56: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $Cs_4PbTe_3 \cdot 8NH_3$.	213
Tab. 57: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $Cs_4PbTe_3 \cdot 8NH_3$.	213
Tab. 58: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $Cs_4PbTe_3 \cdot 8NH_3$.	213
Tab. 59: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Na(18\text{-Krone-6})][Pb(TePh)_3] \cdot 2NH_3$.	214
Tab. 60: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Na(18\text{-Krone-6})][Pb(TePh)_3] \cdot 2NH_3$.	215
Tab. 61: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Na(18\text{-Krone-6})][Pb(TePh)_3] \cdot 2NH_3$.	216
Tab. 62: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Li(NH_3)_4]LiPbSe(NH_2)_2 \cdot 2NH_3$.	217
Tab. 63: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Li(NH_3)_4]LiPbSe(NH_2)_2 \cdot 2NH_3$.	217
Tab. 64: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Li(NH_3)_4]LiPbSe(NH_2)_2 \cdot 2NH_3$.	218
Tab. 65: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Li(NH_3)_4]_2LiPbTe_2NH_2 \cdot 5NH_3$.	218
Tab. 66: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Li(NH_3)_4]_2LiPbTe_2NH_2 \cdot 5NH_3$.	219
Tab. 67: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Li(NH_3)_4]_2LiPbTe_2NH_2 \cdot 5NH_3$.	220
Tab. 68: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Li(NH_3)_4]_2LiPbTe_2NH_2 \cdot 6NH_3$.	220
Tab. 69: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Li(NH_3)_4]_2LiPbTe_2NH_2 \cdot 6NH_3$.	221
Tab. 70: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Li(NH_3)_4]_2LiPbTe_2NH_2 \cdot 6NH_3$.	221
Tab. 71: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Rb(18\text{-Krone-6})]_2RbPbTe_2OH \cdot 3.5NH_3$.	222
Tab. 72: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Rb(18\text{-Krone-6})]_2RbPbTe_2OH \cdot 3.5NH_3$.	223
Tab. 73: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Rb(18\text{-Krone-6})]_2RbPbTe_2OH \cdot 3.5NH_3$.	224
Tab. 74: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Li(NH_3)_4]_6(Pb_2Te_3)_2Te$.	224
Tab. 75: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Li(NH_3)_4]_6(Pb_2Te_3)_2Te$.	224
Tab. 76: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Li(NH_3)_4]_6(Pb_2Te_3)_2Te$.	225
Tab. 77: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $K(18\text{-Krone-6})Rb(18\text{-Krone-6})Pb_2Te_3 \cdot 5NH_3$.	226
Tab. 78: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $K(18\text{-Krone-6})Rb(18\text{-Krone-6})Pb_2Te_3 \cdot 5NH_3$.	227
Tab. 79: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $K(18\text{-Krone-6})Rb(18\text{-Krone-6})Pb_2Te_3 \cdot 5NH_3$.	228
Tab. 80: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Rb(18\text{-Krone-6})]_2Pb_2Te_3 \cdot 3NH_3$.	229
Tab. 81: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Rb(18\text{-Krone-6})]_2Pb_2Te_3 \cdot 3NH_3$.	229
Tab. 82: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[Rb(18\text{-Krone-6})]_2Pb_2Te_3 \cdot 3NH_3$.	230

Tab. 83:	Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Rb(18-Krone-6)] ₃ [RbPb ₁₂ Se ₆ O ₈] · 10NH ₃ .	231
Tab. 84:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Rb(18-Krone-6)] ₃ [RbPb ₁₂ Se ₆ O ₈] · 10NH ₃ .	232
Tab. 85:	Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Rb(18-Krone-6)] ₃ [RbPb ₁₂ Se ₆ O ₈] · 10NH ₃ .	233
Tab. 86:	Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Li(NH ₃) ₄] ₃ BiSe ₃ · 3NH ₃ .	234
Tab. 87:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Li(NH ₃) ₄] ₃ BiSe ₃ · 3NH ₃ .	235
Tab. 88:	Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Li(NH ₃) ₄] ₃ BiSe ₃ · 3NH ₃ .	237
Tab. 89:	Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von K(18-Krone-6)[K ₂ (18-K-6)] _{0,5} KBiSe ₃ · 2.5NH ₃ .	238
Tab. 90:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von K(18-Krone-6)[K ₂ (18-K-6)] _{0,5} KBiSe ₃ · 2.5NH ₃ .	239
Tab. 91:	Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von K(18-Krone-6)[K ₂ (18-K-6)] _{0,5} KBiSe ₃ · 2.5NH ₃ .	239
Tab. 92:	Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Cs(18-Krone-6)] ₂ CsBiSe ₃ · 8NH ₃ .	240
Tab. 93:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Cs(18-Krone-6)] ₂ CsBiSe ₃ · 8NH ₃ .	242
Tab. 94:	Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Cs(18-Krone-6)] ₂ CsBiSe ₃ · 8NH ₃ .	243
Tab. 95:	Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Li(NH ₃) ₄] ₃ BiTe ₃ · NH ₃ .	243
Tab. 96:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Li(NH ₃) ₄] ₃ BiTe ₃ · NH ₃ .	244
Tab. 97:	Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Li(NH ₃) ₄] ₃ BiTe ₃ · NH ₃ .	245
Tab. 98:	Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [K(18-Krone-6)] ₂ KBiTe ₃ · 6NH ₃ .	246
Tab. 99:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [K(18-Krone-6)] ₂ KBiTe ₃ · 6NH ₃ .	247
Tab. 100:	Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [K(18-Krone-6)] ₂ KBiTe ₃ · 6NH ₃ .	248
Tab. 101:	Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Rb(18-Krone-6)[Rb ₂ (18-K-6)] _{0,5} RbSbTe ₃ · 2.5NH ₃ .	249
Tab. 102:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Rb(18-Krone-6)[Rb ₂ (18-K-6)] _{0,5} RbSbTe ₃ · 2.5NH ₃ .	249
Tab. 103:	Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Rb(18-Krone-6)[Rb ₂ (18-K-6)] _{0,5} RbSbTe ₃ · 2.5NH ₃ .	250
Tab. 104:	Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Li(NH ₃) ₄] ₂ Se ₂ .	250
Tab. 105:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Li(NH ₃) ₄] ₂ Se ₂ .	251
Tab. 106:	Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Li(NH ₃) ₄] ₂ Se ₂ .	251
Tab. 107:	Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Li(NH ₃) ₄] ₂ Se ₃ .	252
Tab. 108:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Li(NH ₃) ₄] ₂ Se ₃ .	253
Tab. 109:	Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Li(NH ₃) ₄] ₂ Se ₃ .	255
Tab. 110:	Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [K(18-Krone-6)] ₂ Te ₂ .	255
Tab. 111:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [K(18-Krone-6)] ₂ Te ₂ .	256
Tab. 112:	Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [K(18-Krone-6)] ₂ Te ₂ .	257
Tab. 113:	Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Rb(18-Krone-6)] ₂ Te ₂ · 7NH ₃ .	258
Tab. 114:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Rb(18-Krone-6)] ₂ Te ₂ · 7NH ₃ .	259
Tab. 115:	Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Rb(18-Krone-6)] ₂ Te ₂ · 7NH ₃ .	260
Tab. 116:	Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [K(18-Krone-6)]TePh · 2NH ₃ .	261
Tab. 117:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [K(18-Krone-6)]TePh · 2NH ₃ .	261
Tab. 118:	Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [K(18-Krone-6)]TePh · 2NH ₃ .	262
Tab. 119:	Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von K ₅ Pb ₉ (OH) · 11NH ₃ .	263

Tab. 122: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{Pb}_9 \cdot 5\text{NH}_3$	266
Tab. 123: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{Pb}_9 \cdot 5\text{NH}_3$	268
Tab. 124: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von	270
Tab 125: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 8\text{NH}_3$	270
Tab. 126: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 8\text{NH}_3$	271
Tab. 127: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$	271
Tab. 128: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{K}_6\text{Pb}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$	271
Tab. 129: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	272
Tab. 130: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	272

5.5 Literaturverzeichnis

- [1] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 214.
- [2] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 211.
- [3] B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 113.
- [4] G. W. Drake, J. W. Kolis, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 131.
- [5] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 383.
- [6] C. J. Warren, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsley, *J. Alloys Compds.* **1995**, 229, 175.
- [7] C. D. W. Jones, F. J. DiSalvo, R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 821.
- [8] M. Björgvinsson, J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 741;
M. Björgvinsson, J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2231.
- [9] H. Borrmann, J. Campbell, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, A. M. Pirani, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6656.
- [10] C.-W. Park, R. J. Salm, J. A. Ibers, *Can. J. Chem.* **1995**, 73(7), 1148.
- [11] W. Bronger, A. Donike, D. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1003.
- [12] W. Bronger, A. Donike, D. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1715.
- [13] B. Eisenmann, R. Zagler, *Z. Kristallgr.* **1991**, 197, 257.
- [14] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
- [15] M. Reil, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1599.
- [16] N. Korber, F. Richter, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1575.
- [17] K. Wiesler, K. Brandl, A. Fleischmann, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 508.
- [18] M. Grothe, *Dissertation*, Universität Regensburg, 2001.
- [19] J. C. Aschenbrenner, *Dissertation*, Universität Regensburg, 2003.
- [20] M. A. Pell, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4559.
- [21] J.-H. Kim, D.-J. Chung, M. G. Kanatzidis, *Chem. Commun.* **2006**, 1628.
- [22] A. C. Joannis, *C. R. Acad. Sci.* **1891**, 795.
- [23] A. C. Joannis, *C. R. Acad. Sci.* **1892**, 114.
- [24] N. Korber, A. Fleischmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 383.
- [25] A. Fleischmann, *Dissertation*, Universität Regensburg, 2002.
- [26] N. Korber, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3262.
- [27] T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6400.
- [28] D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171.
- [29] STOE & Cie GmbH X-Area, 2004.
- [30] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Universität Göttingen, 1997.
- [31] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, 1997.
- [32] STOE & Cie GmbH X-RED Data Reduction for STADI4 and IPDS, STOE & Cie GmbH: Darmstadt, 1998.
- [33] STOE & Cie GmbH X-SHAPE Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, STOE & Cie GmbH: Darmstadt, 1998.
- [34] A. L. Spek, PLATON-A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, 2003.
- [35] K. Brandenburg, M. Berndt, Diamond-Visual Crystal Structure Information System, Crystal Impact GbR: Bonn, 1998.
- [36] STOE & Cie GmbH WinXPOW, STOE & Cie GmbH: Darmstadt, 2000.
- [37] L. Hackspill, *Helv. Chim. Acta* **1911**, 11, 1003.
- [38] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie in 3 Bänden*, 3 ed., Stuttgart, **1975**.
- [39] F. Kraus, *Dissertation*, Universität Regensburg, 2005.
- [40] T. Hanauer, *Dissertation*, Universität Regensburg, 2007.
- [41] Y. Noda, S. Ohba, S. Sato, Y. Saito, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1983**, 39, 312.
- [42] Y. Noda, S. Ohba, S. Sato, Y. Saito, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1983**, 39, 312.
- [43] E. Gaudin, S. Jobic, M. Evain, R. Brec, J. Rouxel, *Mater. Res. Bull.* **1995**, 30, 549.
- [44] Y. Feutelais, B. Legendre, N. Rodier, V. Agafonov, *Mater. Res. Bull.* **1993**, 28, 591.
- [45] S. Dehnen, M. K. Brandmayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6618.
- [46] S. Schlecht, M. Budde, L. Kienle, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6001.
- [47] S. Schlecht, K. Friese, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1411.

-
- [48] J. Arnold, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, 43, 353.
- [49] J. Sommerlatte, K. Nielsch, H. Böttner, *Physik Journal*, **2007**, 5, 35.
- [50] B. C. Sales, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, 2, 284.
- [51] S. M. Kauzlarich, S. R. Brown, G. F. Snyder, *Dalton Trans.* **2007**, 2099.
- [52] S. R. Brown, S. M. Kauzlarich, F. Gascoin, G. J. Snyder, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1873.
- [53] K. Koumoto, I. Terasaki, R. Funahashi, *MRS Bull.* **2006**, 21, 206.
- [54] G. S. Nolas, J. Poon, M. Kanatzidis, *MRS Bull.* **2006**, 31, 199.
- [55] L. Iordanidis, P. W. Brazis, T. Kyratsi, J. Ireland, M. Lane, C. R. Kannewurf, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, N. A. Ghelani, T. Hogan, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 622.
- [56] R. Brandes, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1549.
- [57] K.-P. Martens, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 438, 105.
- [58] H. Stoll, B. Brazel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 564, 45.
- [59] K.-P. Martens, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 440, 81.
- [60] N. Zoche, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52 b, 1031.
- [61] N. Zoche, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 832.
- [62] H.-D. Stöver, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 468, 137.
- [63] R. Hoppe, R. Hübenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 576, 169.
- [64] N. Zoche, R. Sievers, M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **1998**, 139, 342.
- [65] B. Schwedes, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 391, 313.
- [66] N. Zoche, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 205.
- [67] R. Hoppe, B. Schwedes, *Rev. Chim. Mineral.* **1971**, 8, 583.
- [68] F. Emmerling, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2002**, 75 b, 1090.
- [69] R. M. Herath Banda, J. Cusick, M. L. Scudder, D. C. Craig, I. G. Dance, *Polyherdron*, **1989**, 8, 1995.
- [70] P. A. W. Dean, J. J. Vittal, N. C. Payne, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4232.
- [71] J. Lee, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5064.
- [72] H. Müller, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, 2004.
- [73] K. Brandl, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, 2005.
- [74] K. O. Klepp, *Z. Naturforsch.* **1992**, 47 b, 411.
- [75] A. M. Il'inets, B. N. Ivanov-Emin, B. E. Zaitsev, A. V. Kostrikin, N. A. Baturin, L. L. Regel, V. P. Dolganov, *Kristallografiya*, **1990**, 35, 491.
- [76] C. Suchentrunk, *Dissertation*, Universität Regensburg, 2006.
- [77] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102 ed., Walter der Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [78] B. Eisenmann, R. Zagler, *Z. Kristallgr.* **1991**, 197, 255.
- [79] E. Ruzin, C. Zimmermann, P. Hillebrecht, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 820.
- [80] D. Labahn, F. M. Bohnen, R. Herbst-Irmer, E. Pohl, D. Stalke, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 41.
- [81] H. Krautscheid, M. Schmidtke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 913.
- [82] N. E. Brese, C. R. Randall, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 940.
- [83] T. König, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 498, 99.
- [84] J. C. Huffman, R. C. Haushalter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 518, 203.
- [85] J.-Q. Wang, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2917.
- [86] M. Maier, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 764.
- [87] D. M. Smith, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200-202, 187.
- [88] C. Hugot, *Ann. Chim. Phys.* **1900**, 21, 1.
- [89] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, 44, 1216.
- [90] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1931**, 154, 1.
- [91] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 632.
- [92] D. Y. Valentine, O. B. Cavin, H. L. Yakel, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1977**, 33, 1389.
- [93] W. S. Sheldrick, B. Schaf, *Z. Naturforsch. B Chem. Sci.* **1994**, 49, 4993.
- [94] P. Böttcher, U. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 523, 145.
- [95] C. Reisner, W. Tremel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 387.
- [96] P. Böttcher, R. Keller, *J. Less-Common Met.* **1997**, 109, 311.

-
- [97] B. Schreiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1414.
- [98] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 387.
- [99] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 387.
- [100] T. Hanauer, F. Kraus, N. Korber, *Monatsh. Chem.* **2005**, 136, 607.
- [101] F. Richter, *Dissertation*, Universität Regensburg, 2000.
- [102] T. Hanauer, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2532.
- [103] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1907**, 29, 1571.
- [104] F. H. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 1299.
- [105] E. Zintl, A. Harder, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1931**, 154, 47;
E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1932**, 16, 183.
- [106] P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 903.
- [107] T. F. Fässler, M. Huntziker, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5380.
- [108] T. F. Fässler, M. Huntziker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 837.
- [109] J. Campbell, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5798.
- [110] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3339.
- [111] A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3459.
- [112] I. F. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 328, 283.
- [113] S. Bobev, S. C. Sevov, *Polyherdron*, **2002**, 21, 641.
- [114] C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50 b, 802.
- [115] E. Toderov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3889.
- [116] V. Queneau, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1358.
- [117] C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* **2003**, 361, 206.
- [118] L. J. Guggenberger, E. L. Muettertides, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7221.
- [119] K. Wieser, *Dissertation*, Universität Regensburg, 2007.
- [120] F. Laves, H. W. Kohlschütter, *Naturwissenschaften* **1941**, 17, 240.
- [121] W. Klemm, *Proc. Chem. Soc.* **1958**, 329.
- [122] E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 313, 90.
- [123] J. Witte, H. G. v. Schnering, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 327, 260.
- [124] R. E. Marsh, D. P. Shoemaker, *Acta crystallogr.* **1953**, 6, 197.
- [125] A. N. Kuznetsov, K. A. Chuntanov, S. P. Yatsenko, *Russ. Metall.* **1977**, 5, 178.
- [126] M. Baitinger, K. Peters, M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, Yu. Grin, R. Kniep, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. NCS* **1999**, 214, 455.
- [127] C. Zimmermann, M. Melullis, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4444.